Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

166. BAND, 3. HEFT

MIT 4 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 23. FEBRUAR 1959)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J.F. BERGMANN · MÜNCHEN

1959

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 166 **Inhaltsverzeichnis** Heft 3

Originalabhandlungen Seite

Řezáč, Z., und K. Straka, Über die Bestimmung von Schwefel in Pyritkonzentraten und über die Möglichkeit der Schwefelbestimmung in organischen und anorganischen flüchtigen Substanzen. Mit 1 Textabbildung 161

Hoffmann, E., Quantitative Determination of Traces of Sulphides. With 1 Figure in the Text 168

Korkisch, J., und A. Farag, Beiträge zur analytischen Chemie des Zirkoniums. III. Eine neue Methode zur Anreicherung des Zirkoniums auf stark basischen Anionenaustauschern und deren Anwendung zur Bestimmung des Zirkoniums in Silicatgesteinen 170

Korkisch, J., und A. Farag, Beiträge zur analytischen Chemie des Zirkoniums. IV. Über die Adsorption des Zirkoniumascorbinatkomplexes an stark basischen Anionenaustauschern. Mit 1 Textabbildung 181

Wehber, P., Chelatometrie XVII. Über Pyridin-(2-azo-4)-resorcin (PAR), Thioharnstoff und Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan 186

Pilz, W., Die analytische Verwendung von Eisen(III)-hydroxamaten. II. Mitteilung. Die Bestimmung von Estern gesättigter, ungesättigter, geradkettiger und verzweigter Fettsäuren von C_2 bis C_5 189

Klement, R., und K. O. Knollmüller, Beiträge zur analytischen Chemie der Fluorophosphate. Mit 1 Textabbildung 193

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Forschungsinstitut für anorganische Chemie und dem Verein für chemische und metallurgische Produktion, Ústí nad Labem, ČSR

Über die Bestimmung von Schwefel in Pyritkonzentraten und über die Möglichkeit der Schwefelbestimmung in organischen und anorganischen flüchtigen Substanzen

Von

ZDENĚK ŘEZÁČ und KAREL STRAKA

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 22. September 1958)

Die bisher zur Schwefelbestimmung im Pyrit angewandten Methoden lassen sich in 3 Gruppen einteilen:

1. Die Lunge-Methode und ihre verschiedenen Modifikationen, die auf dem Aufschluß des Pyritkonzentrates mit umgekehrtem Königswasser und der gravimetrischen oder maßanalytischen Bestimmung des entstandenen Sulfates beruhen. Die Lunge-Methode dient bis jetzt als Schiedsverfahren.

2. Methoden, welche vom oxydativen Schmelzfluß und anschließender gravimetrischer oder volumetrischer Bestimmung der Sulfate ausgehen. Als bestes Aufschlußmittel erweist sich für diesen Zweck eine Mischung von Natriumperoxyd und Natriumcarbonat.

3. Methoden, die auf der Verbrennung des Pyritkonzentrates im Luft- oder Sauerstoffstrom beruhen. Die Verbrennungsprodukte werden in Wasserstoffperoxydlösung absorbiert und die entstandene Schwefelsäure wird maßanalytisch bestimmt.

Die ersten beiden Methoden eignen sich wegen ihrer Langwierigkeit nicht zur schnellen Betriebskontrolle von Pyritkonzentraten. Aus diesem Grunde kommen in letzter Zeit mehr und mehr die viel schnelleren Verbrennungsmethoden zur Anwendung, welchen auch die Methode von SENF u. SCHÖBERL[6] angehört, die seit 8 Jahren von uns mit Erfolg angewandt wird. Diese Methode hat jedoch den Nachteil, daß für Serienarbeiten mehrere Apparaturen notwendig sind, was zu einem relativ großen Platzbedarf führt, abgesehen davon, daß die Apparaturen leicht beschädigt werden. Ein weiterer, nicht zu unterschätzender Nachteil ist der relativ hohe Preis einer größeren Anzahl der Apparaturen.

Auf der Suche nach einem einfachen, für Serienbestimmungen geeigneten Verfahren sind wir auf das Ionenaustauschverfahren aufmerksam geworden, das sich z. B. für die Phosphorsäurebestimmung in Phosphaten bei uns bereits sehr bewährt hat. Das Arbeiten mit Ionenaustauschern ist sehr einfach und erfordert keine ständige Überwachung durch den Laboranten. Die Austauscherkolonnen beanspruchen nur wenig Raum, was die Anwendung einer größeren Anzahl von ihnen ermöglicht. Der Ionenaustauscher arbeitet praktisch unbegrenzt, die Anschaffungskosten fallen also nicht ins Gewicht. Die Schwefelbestimmung in Pyritkonzentraten sollte so durchgeführt werden, daß man den Pyritschwefel in Sulfatschwefel überführt und die durch Austausch an einem Kationenaustauscher entstandene Schwefelsäure mit Natriumhydroxydlösung titriert.

Dazu ist es in erster Linie notwendig, ein quantitatives, einfaches und schnelles Aufschlußverfahren auszuarbeiten, welches eine Lösung liefert, die: 1. den Schwefel als Sulfat eines am Austauscher gegen Wasserstoffionen quantitativ austauschbaren Kations enthält; 2. frei von den die maßanalytische Schwefelsäurebestimmung störenden Substanzen ist (Phosphor, Arsen); 3. keinen Elektrolytüberschuß enthält.

Ein Elektrolytüberschuß führt notwendigerweise zur Verwendung einer größeren Menge des Ionenaustauschers und diese zur Verwendung einer größeren Waschwassermenge. Das große Flüssigkeitsvolumen hat wiederum eine Verminderung der Genauigkeit und eine Verlängerung der Analysendauer zur Folge. Den ungünstigen Einfluß des Elektrolytüberschusses auf den Ionenaustausch haben auch Kainz u. Resch[5] beobachtet.

Bei dem von japanischen Autoren[4] empfohlenen Aufschluß mit Natriumperoxyd enthält die gewonnene Lösung große Mengen Natriumhydroxyd, außerdem sind darin die störenden Stoffe Arsenat und Phosphat enthalten. Aus diesen Gründen haben wir von der Anwendung des Natriumperoxydaufschlusses abgesehen.

Feigl u. Schorr[2] haben festgestellt, daß Mangandioxyd in festem Zustande einige sulfidische Erze zu Sulfat zu oxydieren vermag. Diese „Sinteroxydation" bewährte sich bei der Überprüfung für unsere Zwecke sehr gut. Wir berichten im folgenden über Einzelheiten des Verfahrens und die damit erzielten Ergebnisse.

Experimenteller Teil

Zur Anwendung kam Mangandioxyd der Fa. Schering (schwefelfrei) mit einem Gehalt von etwa 10% Kaliumhydroxyd. Die 0,1 n Natriumhydroxydlösung wurde auf übliche Weise zubereitet. Der Tashiro-Indicator wurde durch Mischen von 100 ml 0,03%iger alkoholischer Methylrotlösung mit 15 ml 0,1%iger wäßriger Methylenblaulösung hergestellt.

Wofatit P (Korngröße 0,2—0,4 mm) wurde in die Säulen nach DJURFELDT u. SAMUELSON[1] eingefüllt. Die Säulen besaßen eine Länge von 200 mm und einen Durchmesser von 20 mm sowie einen erweiterten Oberteil von 150 mm Länge und 50 mm Durchmesser. Zur Füllung einer Säule der gegebenen Ausmaße wurden etwa 10 g lufttrockener Wofatit P benötigt.

Beim Erwärmen einer Mischung von Pyritkonzentrat und Mangandioxyd tritt in einem bestimmten Moment eine Reaktion ein, welche sich durch das Aufglühen der Masse bemerkbar macht. Der wäßrige Auszug des Reaktionsproduktes stellt nach Abfiltrieren des unlöslichen Anteiles eine praktisch reine Lösung von Kalium- und Mangan(II)-sulfat dar. (Das Kalium entstammt dem verwendeten Mangandioxyd.)

Um die für quantitative Zwecke verwendbaren Aufschlußbedingungen aufzufinden, wurde der Einfluß der Mangandioxydmenge, der Temperatur und der Erwärmungsdauer verfolgt.

Dabei verfuhren wir so, daß wir 0,5 g der feingepulverten Probe des Pyritkonzentrates in einem Porzellantiegel mit feingepulvertem Mangandioxyd innig mischten und das Gemisch in einem elektrischen Ofen erwärmten. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt des Tiegels mit heißem Wasser unter Erwärmen digeriert und nach dem neuerlichen Erkalten füllten wir die Lösung samt dem ungelösten Anteil auf 250 ml auf. Nach dem Abfiltrieren wurde in 50 ml dieser Lösung die durch Ionenaustausch am Kationenaustauscher entstandene Schwefelsäure mit Natriumhydroxydlösung titriert. Aus dem Verbrauch wurde der Schwefelgehalt berechnet.

Die Menge des Mangandioxydes

Die Pyritoxydation durch Mangandioxyd verläuft wahrscheinlich nach der Gleichung

$$2\,FeS_2 + 15\,MnO_2 \rightarrow 4\,MnSO_4 + Fe_2O_3 + 11\,MnO.$$

Aus dieser Gleichung geht hervor, daß zum Aufschluß von 0,5 g Pyrit 2,8 g Mangandioxyd benötigt werden. Die Verfolgung des Aufschlusses von Pyritkonzentraten verschiedener Herkunft zeigt jedoch, daß in Wirklichkeit zur Erzielung des vollständigen Aufschlusses einer Probe von 0,5 g 6 g Mangandioxyd notwendig sind. Da es sich um eine Reaktion in festem Zustande handelt, stellt selbstverständlich die gute Durchmischung beider Komponenten einen wichtigen Faktor dar.

Aufschlußtemperatur und Erwärmungsdauer

Die Temperatur übt einen bedeutenden Einfluß auf den Reaktionsverlauf aus. Bei niedriger Temperatur verläuft der Aufschluß zu langsam, bei höherer Temperatur können Schwefelverluste durch die Zersetzung des Mangan- und Kaliumsulfates eintreten.

Um den optimalen Temperaturbereich festzustellen, wurde ein Pyritkonzentrat mit einem Schwefelgehalt von 46,75% (welches frei von Sulfaten des Calciums, Bleis und Bariums war) mit Mangandioxyd

im elektrischen Ofen bei verschiedenen Temperaturen 15 min lang erhitzt. Im Wasserauszug wurde dann die Schwefelsäure wie oben bestimmt. Abb. 1 zeigt die Ergebnisse ausgedrückt in Prozenten S in Abhängigkeit von der Temperatur.

Im Temperaturbereich zwischen 500—850° C verläuft demnach der Aufschluß quantitativ. Die niedrigen Werte bei Temperaturen unter 500° C sind durch unvollständigen Aufschluß bedingt, bei Temperaturen oberhalb 850° C sind die Minderwerte dagegen auf die Zersetzung der Sulfate zurückzuführen.

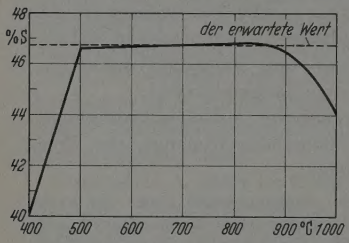


Abb. 1. Einfluß der Temperatur auf den Aufschluß des Pyritkonzentrates mit Mangandioxyd

Bei einigen Proben mit hohem Schwefelgehalt wurde bei höheren Temperaturen Zerstäubung des Tiegelinhaltes durch die heftige Reaktion beobachtet. Aus diesem Grunde wurden die Proben daraufhin sicherheitshalber zunächst 10 min bei 400° C vorerhitzt und erst dann wurde die Temperatur auf 800° C gesteigert. Eine Reihe von Versuchen zeigte, daß in diesem Falle zum vollständigen Aufschluß 5—15 min langes Erhitzen bei 800° C ausreichte.

Der Einfluß von Arsen und Phosphor

Um festzustellen, welchen Einfluß die Anwesenheit von Arsen und Phosphor auf die Bestimmung ausübt, wurden Schwefelbestimmungen in einer Probe des Pyritkonzentrates vor und nach dem Zusatz von As_2S_3, P_2O_5 und $As_2S_3 + P_2O_5$ durchgeführt. Es wurden etwa 100 mg As_2S_3 und 100 mg P_2O_5 für eine 0,5 g-Probe angewandt. Die Verbrauche an 0,1 n Natriumhydroxydlösung vor und nach dem Zusatz der erwähnten Stoffe (nach Abzug des dem Schwefelgehalt im zugesetzten As_2S_3 entsprechenden Verbrauchs) unterschieden sich voneinander um etwa 0,1 ml bei einem Gesamtverbrauch von ungefähr 30 ml, was im Fehlerbereich der Methode liegt. Phosphor und Arsen beeinflussen die Bestimmung also nicht; sie werden beim Aufschluß offenbar in wasserunlösliche Verbindungen, wahrscheinlich Phosphate oder Pyrophosphate bzw. Arsenate oder Pyroarsenate des Mangans, übergeführt.

Der Einfluß von Calcium, Barium und Blei

Einige Sorten von Pyritkonzentraten enthalten neben Pyritschwefel auch Sulfate von Calcium, Barium oder Blei. Es ist deshalb notwendig festzustellen, inwieweit der Schwefel in dieser Form bestimmbar ist. Aus einer Reihe von Versuchen geht hervor, daß 100% des als Calciumsulfat, etwa 95% des als Bleisulfat und nur etwa 20% des als Bariumsulfat

anwesenden Schwefels erfaßt werden. In dieser Hinsicht bestehen also ähnliche Verhältnisse wie bei der Lunge-Methode. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß die mit beiden Methoden an calcium- und bleihaltigen Proben erzielten Ergebnisse übereinstimmen.

Arbeitsvorschrift

Auf Grund der gewonnenen Erfahrung empfehlen wir folgende Arbeitsweise: Etwa 0,5 g feingepulverte Probe wird in einem Porzellantiegel eingewogen und mit 4 g des feingepulverten Mangandioxydes mit einem Glasstab innig durchgemischt. Die dem Glasstab anhaftenden Reste werden mit einem Pinsel in den Tiegel zurückgebracht. Daraufhin wird die Mischung noch mit 2 g Mangandioxyd überschichtet. Der Tiegel wird auf einem Asbestdrahtnetz mit einem Gasbrenner zuerst mäßig, dann stärker (auf etwa 400° C), insgesamt etwa 10 min lang erhitzt. Anschließend bringt man den Tiegel in einen auf 800° C erhitzten elektrischen Ofen und beläßt ihn 15 min darin. Nach dem Erkalten übergießt man den Tiegel in einem Becherglas von 250 ml Inhalt mit 100 ml heißem Wasser, kocht kurz auf, nimmt den Tiegel heraus und spült ihn mit Wasser ab. Der Inhalt des Becherglases wird quantitativ in einen 250 ml-Meßkolben übergeführt, mit dest. Wasser zur Marke aufgefüllt, durchgemischt und durch ein Faltenfilter in ein trockenes Becherglas filtriert. Die ersten Anteile des Filtrates werden verworfen. Aus weiteren Anteilen werden 50 ml in den erweiterten oberen Teil der Austauscherkolonne abpipettiert und mit der Geschwindigkeit von 10 ml/min durch die Kolonne fließen gelassen. Das Eluat wird in einem 500 ml-Erlenmeyer-Kolben aufgefangen. Man wäscht die Säule zweimal mit je 10 ml dest. Wasser nach, füllt dann den ganzen erweiterten oberen Teil der Kolonne mit Wasser und setzt das Waschen bis zur neutralen Reaktion des

Tabelle 1. *Schwefelbestimmung in Pyritkonzentraten*

Probe Nr.	Prozente S		Probe Nr.	Prozente S	
	A	B		A	B
1	36,32	36,35	17	46,65	46,80
2	36,30	36,37	18	46,63	46,66
3	36,70	36,82	19	49,79	49,80
4	36,42	36,39	20	49,88	49,79
5	36,13	36,15	21*	45,87	45,07
6	36,70	36,72	22*	37,12	35,27
7	45,85	46,05	23*	32,79	30,79
8	45,55	45,90	25	37,63	37,49
9	45,82	45,90	26	47,36	46,77
10	39,05	38,90	27	45,74	45,43
11	39,05	38,92	28	47,32	47,52
12	40,10	40,25	29	48,49	48,40
13	39,30	39,20	30	47,80	48,08
14	48,30	47,90	31	47,54	47,68
15	46,40	46,57	32	48,26	48,36
16	46,70	46,80			

A = nach der beschriebenen Methode erhaltene Werte; B = nach der Methode von Senf-Schöberl erhaltene Werte.

* Die Lunge-Methode ergab in den Proben Nr. 21, 22, 23 Schwefelgehalte von 45,75%, 37,08% bzw. 32,94%.

Eluats fort (p_H-Papier). Gewöhnlich ist das Waschen nach Durchgang von etwa 200 ml Wasser beendet.

Die Lösung im Erlenmeyer-Kolben wird nach Zusatz einiger Tropfen Tashiro-Indicator mit 0,1 n Natriumhydroxydlösung titriert. Die Säule wird mit 100 ml Chlorwasserstoffsäure (1 + 3) regeneriert. Nach dem Waschen mit dest. Wasser bis zur neutralen Reaktion ist die Säule zu weiterem Gebrauch bereit.

Die mit der beschriebenen Methode gewonnenen Ergebnisse sind in Tab. 1 (S. 165) zusammengefaßt. Zum Vergleich sind auch die mit der Methode nach Senf-Schöberl[6] gewonnenen Ergebnisse angeführt. Bei den Proben mit nennenswerten Gehalten an Calcium oder Blei sind auch die Ergebnisse der Lunge-Methode angegeben. Man erkennt, daß die Resultate der verschiedenen Methoden gut übereinstimmen, was die Brauchbarkeit der beschriebenen Methode bestätigt. Die Standardabweichung aus 32 Schwefelbestimmungen ergibt sich zu 0,076%. Die Dauer einer Analyse beträgt ungefähr 3 Std.

Für Serienarbeiten ist es vorteilhaft, eine dem täglichen Probeneingang entsprechende Anzahl der Säulen zu verwenden, damit die Regeneration erst nach Beendigung der ganzen täglichen Probenserie durchgeführt werden muß.

Ihrer Einfachheit, Schnelligkeit und Anspruchslosigkeit halber bewährt sich die beschriebene Methode der Schwefelbestimmung in Pyritkonzentraten gut in der Praxis.

Die Schwefelbestimmung in organischen und anderen flüchtigen Stoffen

Die guten Erfahrungen bei der Schwefelbestimmung in Pyritkonzentraten haben uns zur Verwendung der beschriebenen Methode auch bei der Schwefelbestimmung in organischen Stoffen veranlaßt. Einige bis jetzt durchgeführte Versuche (Tab. 2) bestätigen, daß die Methode bei stickstofffreien und auch bei stickstoffhaltigen Verbindungen gute Ergebnisse liefert.

Tabelle 2. *Schwefelbestimmung in organischen Substanzen*

Substanz	theoret. Gehalt in Prozenten S	gefunden Prozente S
Sulfosalicylsäure	12,61	12,8
Sulfanilsäure . .	18,5	18,66
Thioharnstoff . .	42,05	41,98
Sulfathiazol . .	25,15	25,05

Der Aufschluß mit Mangandioxyd kann auch sehr leicht und ohne Verluste bei organischen Stoffen durchgeführt werden, die im Sauerstoffstrom nur schwierig verbrennen und bei denen Verluste durch Überdestillieren oft nicht zu vermeiden sind. Auch die Zersetzung von leichtflüchtigen Substanzen durch Mangandioxyd erfolgt sehr rasch und vollständig. Selbst das im Sauerstoffstrom kaum ohne Verluste verbrennbare Schwefelchlorür kann nach dem MnO_2-Verfahren glatt analysiert werden. Die Capillare mit dem abgewogenen Schwefelchlorür

wird in eine Quarzeprouvette derart eingebracht, daß die Capillare mit dem geöffneten Ende am Boden der Eprouvette zu stehen kommt. Darauf wird die Capillare mit Mangandioxyd bedeckt und die Eprouvette von unten mit einem Gasbrenner erhitzt. Durch die erhöhte Temperatur tritt der Schwefelchlorürdampf aus der Capillare und wird beim Durchdringen der erhitzten Mangandioxydschicht vollständig oxydiert. Der weitere Vorgang ist derselbe wie bei der Schwefelbestimmung in Pyritkonzentraten. Da in diesem Falle auch Chlor anwesend ist, entspricht der Verbrauch der Natriumhydroxydlösung der Summe der Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure. Die Chlorwasserstoffsäure wird durch potentiometrische Titration mit Silbernitratlösung bestimmt. Aus den beiden Verbrauchen an Maßlösungen kann der Gehalt an Schwefel und Chlor berechnet werden. So wurden in einer Probe von technischem Schwefelchlorür 47,42% S und 52,27% Cl gefunden, während die Methode nach GROTE-KREKELER[3] 47,35% S und 52,27% Cl ergab.

Es ist wahrscheinlich, daß die Methode auch in anderen ähnlichen Fällen, wo es sich um Schwefelbestimmung in flüchtigen Stoffen handelt, Anwendung finden kann.

Zusammenfassung

Es wird eine maßanalytische Methode der Schwefelbestimmung in Pyritkonzentraten unter Verwendung von Ionenaustauschern beschrieben.

Durch Erhitzen der Probe auf 800° C mit Mangandioxyd (das etwa 10% Kaliumhydroxyd enthält) wird der Pyritschwefel in Sulfatschwefel übergeführt, der als Kalium- und Mangansulfat in den Wasserauszug übergeht. Die durch Austausch der Kalium- und Manganionen an einem Kationenaustauscher in H^+-Form entstandene Schwefelsäure wird volumetrisch mit Natriumhydroxydlösung bestimmt. Phosphor und Arsen stören die Bestimmung nicht, da sie beim Aufschluß in eine wasserunlösliche Form übergehen. Gemeinsam mit dem Pyritschwefel wird fast der gesamte als Calcium- oder Bleisulfat anwesende Schwefel und ein kleinerer Teil des als Barium gebundenen Schwefels bestimmt. Die Brauchbarkeit der Methode wird durch eine Reihe von Schwefelbestimmungen in Pyritkonzentraten verschiedener Herkunft belegt. Die Methode ist einfach, schnell und für Serienbestimmungen geeignet.

Außerdem wird auch auf die Möglichkeit der Anwendung der beschriebenen Methode für die Schwefelbestimmung in organischen und anderen flüchtigen Substanzen hingewiesen.

Literatur

[1] DJURFELDT, R., u. O. SAMUELSON: Acta chem. scand. **4**, 165 (1950). — [2] FEIGL, F., u. R. SCHORR: diese Z. **63**, 10 (1923). — [3] GROTE, W., u. H. KREKELER: Angew. Chem. **46**, 106 (1933); vgl. diese Z. **98**, 463 (1934). — [4] HIRANO, S., u.

M. Kurobe: Jap. Analyst 4, 552 (1955); vgl. diese Z. 154, 200 (1957). — [5] Kainz, G., u. A. Resch: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 39, 1 (1952); vgl. diese Z. 138, 285 (1953). — [6] Senf, H., u. A. Schöberl: Angew. Chem. 50, 338 (1937); vgl. diese Z. 114, 218 (1938).

Zdeněk Řezáč, Forschungsinstitut für anorganische Chemie, Revoluční 86, Ústí n. L. (Aussig/Elbe) (ČSR)

Division of Building Research, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Melbourne, Australia*

Quantitative Determination of Traces of Sulphides

By

E. Hoffmann

With 1 Figure in the Text

(Eingegangen am 30. September 1958)

I. Introduction

In work connected with the staining of paint films by reaction between traces of hydrogen sulphide in the atmosphere and lead contained in the paint it became necessary to estimate the amount of sulphides present in a few square centimetres of a paint film, but no suitable method was available. However, it could be shown that the amount of nitrogen evolved in the well known azide test[1] is proportional to the amount of sulphides present, and this amount can be easily estimated from the increase in pressure caused by it in a reaction tube.

II. Experimental Details

The equipment consists of two small reaction tubes (6.5 cm long with bulbs 1.5 cm diameter at lower end) connected by a U-tube, and small pipettes that can be fitted into each of the reaction tubes. The details are shown in the accompanying sketch (Fig. 1).

The test is carried out in the following way: The sample is placed in the reaction tube A and two drops of sodium azide solution are added to A and B. The pipettes A^1 and B^1, which contain iodine solution, are then inserted into A and B, taking care that the water level in the U-tube is not disturbed. A drop of iodine solution is then released from each pipette by pressing the rubber tubing, and the whole apparatus is then gently shaken. The pressure starts to rise immediately and is constant in 3 to 5 min.

The calibration was carried out with sodium sulphide, lead sulphide and mercury sulphide. Small amounts of lead and mercury sulphide were produced by adding one drop of a 0.1 molar lead acetate solution and one drop of a 0.1 molar mercury

* The work described formed part of a programme of research sponsored by paint manufacturers in Australia.

chloride solution to the reaction tube A, and adding the desired quantity of sodium sulphide solution containing 2 μg hydrogen sulphide per ml. The latter was added with a micro-burette. The results of the calibration are given in the Table.

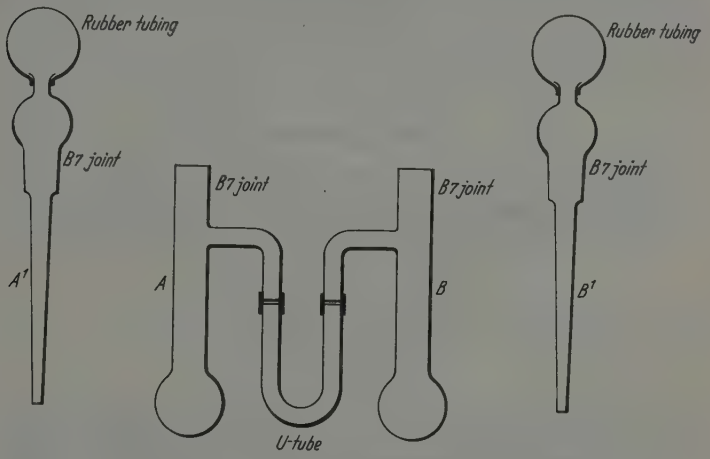


Fig. 1. Device for the quantitative determination of traces of sulphides

Table. *Increase in Pressure Caused by Various Amounts of Metallic Sulphides* (mm water)

Hydrogen sulphide added μg	0.05	0.1	0.3	0.6
As sodium sulphide	3	4	10	19
	2	5	11	21
	2.5	4	9	18
As lead sulphide	2	4	9	18
	2.5	3.5	8	18
	2	—	9	20
As mercury sulphide	3	4	9	20
	2	4	10	18
	2	5	9	—

Summary

It has been shown that the qualitative test by catalysis of the iodine azide reaction for traces of sulphides can also be used for quantitative determinations. Quantitative estimation within approximately 25% of the true value can be achieved with the method described and this is considered to be a satisfactory degree of accuracy for such small values. Amounts as low as 0.05 μg of hydrogen sulphide as metallic sulphide can be determined in this way.

References

[1] Feigl, H.: Qualitative Analysis by Spot Tests, Elsevier Publishing Co., New York, 3rd English Edit. 1946.

E. Hoffmann, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Division of Building Research, Graham Road, Highett, S. 21, Victoria (Australia)

Aus dem II. Chemischen Universitätsinstitut in Wien
(Lehrkanzel für analytische Chemie)

Beiträge zur analytischen Chemie des Zirkoniums *

III. Eine neue Methode zur Anreicherung des Zirkoniums auf stark basischen Anionenaustauschern und deren Anwendung zur Bestimmung des Zirkoniums in Silicatgesteinen **

Von
J. Korkisch und A. Farag

(Eingegangen am 1. Oktober 1958)

Unsere Methode zur Anreicherung des Zirkoniums beruht auf der Tatsache, daß das Zirkonium aus 0,1 n schwefelsaurer Lösung von stark basischen Anionenaustauschern wie z. B. von Amberlite IRA-400 (Sulfatform) festgehalten wird, während die meisten gegebenenfalls anwesenden Elemente wie Thorium, Eisen, Aluminium usw. nicht adsorbiert werden, wodurch eine Trennung von diesen Elementen erzielt werden kann[5]. Da bei Anwesenheit von Phosphationen eine Fällung von Zirkoniumphosphat auftritt, die eine Säulenoperation unmöglich macht, wird eine überschüssige Menge an Fluoridionen zugegeben, wodurch das Zirkonium selbst bei Anwesenheit noch so großer Phosphorsäuremengen als Fluoridkomplex in Lösung gehalten wird und die Anreicherungsoperation ohne Störung durchgeführt werden kann. Allerdings wird das Zirkonium in diesem Fall nicht mehr eindeutig als Sulfat-, sondern höchstwahrscheinlich als negativ geladener Fluoridkomplex festgehalten. Die bei Anwesenheit von Titan, den Erdalkalimetallen und Seltenen Erden auftretenden Störungen, die sich im Falle des Titans in einer Coadsorption als Fluoridkomplex und bei den Erdalkalimetallen und Seltenen Erden durch eine Mitfällung des Zirkoniums mit den schwer löslichen Fluoriden dieser Elemente äußern, werden in den folgenden Ausführungen beschrieben werden.

Nach erfolgter Adsorption des Zirkoniums am stark basischen Harz und nach dessen Waschen mit 0,1 n Schwefelsäure wird das Zirkonium mit 4 n Salzsäure eluiert und im Eluat titrimetrisch bestimmt[4].

---

* Herrn Hofrat Dr. O. Hackl, Wien, Geologische Bundesanstalt, gewidmet.

** II. Mitteilung siehe diese Z. **166**, 81 (1959).

1. Lösungen und Reagentien

Ionenaustauscher. Die stark basischen Anionenaustauscher Amberlite IRA-400, Dowex-1 und- 2, die eine Korngröße von 0,1—0,3 mm aufwiesen und in der Chloridform vorlagen, wurden vor ihrer Verwendung wie üblich gereinigt[10].

Natriumfluoridlösung. Durch Auflösen von Natriumfluorid p. a. in 0,1 n Schwefelsäure wurde eine Lösung hergestellt, die 0,1 g Natriumfluorid /ml enthielt und in einer Polyäthylenflasche aufbewahrt wurde. Wenn sich das Natriumfluorid nicht klar in der 0,1 n Schwefelsäure löst, erhitzt man die Lösung und filtriert nach dem Abkühlen.

Aluminiumchloridlösung. Aus $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ wurde eine 0,1 n salzsaure Lösung hergestellt, die 30 mg Al/ml enthielt.

Die außerdem benutzten Lösungen (Zirkoniumstandardlösung, Thoriumlösung, Farbstofflösung, ÄDTA-Lösung, Schwefelsäure-, Salzsäure-, Flußsäurelösungen, Zinn(II)-chloridlösung, Lösungen anderer Metallsalze) wurden hergestellt wie früher angegeben[4,5].

2. Apparaturen

Die Trennungsoperationen wurden mit Ionenaustauschersäulen des von uns schon mehrmals beschriebenen Typs[6,7] unter Einhaltung der dort angegebenen Dimensionen durchgeführt. Anstelle von Glaswolle, die durch saure Fluoridlösungen stark angegriffen wurde, verwendeten wir reine Watte.

3. Anreicherung des Zirkoniums aus natriumfluoridhaltiger 0,1 n Schwefelsäure und quantitative Bestimmung des Zirkoniums im Eluat

Säulenoperation. Der stark basische Anionenaustauscher Amberlite IRA-400 (Cl^-) wurde zur Entfernung der letzten Spuren Eisen mit rund 50 ml 1 n Salzsäure und anschließend mit 50 ml dest. Wasser gewaschen. Zur Überführung des Harzes in die Sulfatform wurde solange 4 n Schwefelsäure durch das Harzbett fließen gelassen, bis im Effluenten mit Silbernitrat keine Chloridionen mehr nachgewiesen werden konnten. Hierauf wurde mit ungefähr 50 ml dest. Wasser und dann mit 30 ml 0,1 n Schwefelsäure nachgewaschen.

Zu 100 ml 0,1 n Schwefelsäure wurden 1 ml der Zirkoniumstandardlösung (d. i. 1 mg Zirkonium) und 5 ml der Natriumfluoridlösung (d. i. 0,5 g Natriumfluorid) gegeben. Diese Lösung wurde dann mit einer Geschwindigkeit von 0,5 ml/min durch das vorbehandelte Harzbett fließen gelassen. Nach dem Waschen mit 50 ml 0,1 n Schwefelsäure wurde das Zirkonium mit 100 ml 4 n Salzsäure eluiert.

Die quantitative Bestimmung des Zirkoniums im Eluat erfolgte nach der früher gegebenen Vorschrift[5].

Tabelle 1

angewendete Zirkoniummenge mg	wiedergefundene Zirkoniummenge %
0,1	101,0
0,5	99,2
1,0	100,5
2,0	99,6
4,0	100,1
5,0	100,3
7,0	99,8
10,0	100,1
12,0	95,0

Die Ergebnisse einer Reihe mit verschiedenen Zirkoniummengen durchgeführter Versuche sind aus Tab. 1 ersichtlich.

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, werden bis zu 10 mg Zirkonium quantitativ angereichert und eluiert, d. h. die Durchbruchskapazität der verwendeten Ionenaustauschersäulen beträgt 10 mg Zirkonium. Dieser

Wert steht in sehr guter Übereinstimmung mit der schon früher[5] bestimmten Durchbruchskapazität bei der Sorption des Zirkoniums aus fluoridfreier 0,1 n Schwefelsäure. Ebenso erweisen sich der Einfluß der Acidität, Anionen (Sulfate, Nitrate und Chloride) und der Salzsäurekonzentration bei der Elution auf die Zirkoniumadsorption aus natriumfluoridhaltiger 0,1 n Schwefelsäure als praktisch identisch mit den diesbezüglich durchgeführten Versuchen, die in Abwesenheit von Natriumfluorid durchgeführt worden sind.

Analoge, mit Dowex-1 und -2 durchgeführte Versuche liefern praktisch dieselben Ergebnisse wie mit Amberlite IRA-400, so daß im weiteren nur von stark basischen Harzen ohne nähere Bezeichnung die Rede sein wird.

4. Trennung des Zirkoniums von Phosphorsäure

Die quantitative Trennung des Zirkoniums von Phosphorsäure nach den üblichen Methoden[8,9] ist zeitraubend und führt leicht zu Substanzverlusten. Die Trennung läßt sich aber mit Hilfe der oben beschriebenen Ionenaustauschmethode glatt durchführen, wenn man die Tatsache benutzt, daß Zirkoniumphosphat sich in Flußsäure bzw. fluoridhaltigen Säuren leicht löst[1].

Durch das nach 3. vorbehandelte Harzbett wurden 100 ml 0,1 n Schwefelsäure, die 1 mg Zirkonium, 1000 mg Phosphorsäure und 0,5 g Natriumfluorid (d. i. 5 ml der Natriumfluoridlösung) enthielten, mit einer Geschwindigkeit von 0,5 ml/min fließen gelassen. Anschließend wurde mit 100 ml 0,1 n Schwefelsäure nachgewaschen, das Zirkonium mit

Tabelle 2

angewendete Phosphorsäuremenge mg	angewendete Zirkoniummenge mg	wiedergefundene Zirkoniummenge %
1000	1,0	100,2
500	1,0	99,7
250	1,0	100,5
100	1,0	100,0
10	1,0	99,5
1	1,0	100,3
500	0,5	100,4
500	0,2	99,1
100	0,1	100,4

100 ml 4 n Salzsäure eluiert und wie beschrieben, titrimetrisch bestimmt, wobei es quantitativ wiedergefunden wurde. Daß eine 100%ige Abtrennung von der Phosphorsäure erfolgte, ging daraus hervor, daß schon die geringsten Mengen dieser Säure (Phosphorsäure: Zirkonium = 1:1) die titrimetrische Endbestimmung des Zirkoniums unmöglich machen

würden. Die Ergebnisse einer Reihe mit verschiedenen Phosphorsäure- und Zirkoniummengen durchgeführter Versuche sind aus Tab. 2 ersichtlich.

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß das Zirkonium von mehr als der 1000fachen Menge Phosphorsäure abgetrennt werden kann. Über die Zirkoniumbestimmung in Phosphaten auf Grund dieses Trennungsverfahrens soll später berichtet werden.

5. Trennung des Zirkoniums von Thorium und von Kationen, die keine schwerlöslichen Fluoride bilden

Das schwer lösliche Thoriumfluorid reißt zum Unterschied von den Fluoriden der Erdalkalimetalle und der Seltenen Erden unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen kein Zirkonium bei der Niederschlagsbildung mit.

1 ml der Thoriumchloridlösung, 25 mg Thorium entsprechend, wurde zusammen mit 1 ml der Zirkoniumlösung und einigen Millilitern Flußsäure in einer Platinschale zur Trockne eingedampft und der Rückstand in 100 ml 0,1 n Schwefelsäure, die 0,5 g Natriumfluorid enthielt, unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad aufgenommen. Nach Ablauf von 2 Std wurde vom ungelösten Thoriumfluorid abfiltriert und die Lösung mit einer Geschwindigkeit von 0,5 ml durch das nach S. 171 vorbehandelte Harzbett fließen gelassen. Hierauf wurde mit 50 ml 0,1 n Schwefelsäure nachgewaschen, das Zirkonium mit 100 ml 4 n Salzsäure eluiert und im Eluat titrimetrisch bestimmt.

In Tab. 3 (S. 174) sind die Ergebnisse dieser Versuche und außerdem einer großen Anzahl analog durchgeführter Trennungen des Zirkoniums von vielen Kationen wiedergegeben. Unter den angeführten Elementen befindet sich aber nicht das Titan, da dieses zusammen mit dem Zirkonium am Harz adsorbiert wird (s. Abschn. 7, S. 176).

Von den mitadsorbierten Kationen: Mo^{6+}, W^{6+}, V^{5+}, U^{6+}, Sn^{2+} und Sb^{3+}, die zusammen mit dem Zirkonium teilweise oder vollkommen eluiert wurden, störten nur Molybdän und Wolfram die Endbestimmung des Zirkoniums. Noch vor Zugabe der Thoriumchloridlösung zur Titrierlösung bildeten sie mit dem Farbstoff rotgefärbte, mit ÄDTA-Lösung nicht reagierende Komplexe.

Da diese Elemente und auch das Vanadium nach einem alkalischen Aufschluß einer Probe als Molybdat, Wolframat bzw. Vanadat vorliegen und so durch Auslaugen praktisch quantitativ vom Zirkonium abgetrennt werden können[3], ist mit einer durch sie hervorgerufenen Störung der Säulenoperation bzw. der Endbestimmung des Zirkoniums nur in Fällen extrem hoher Gehalte dieser Elemente in der zu analysierenden Probe zu rechnen. Uran wird als komplexes Carbonat zu einem großen Teil mitausgelaugt, eine Störung der Säulenoperation durch Verdrängung des adsorbierten Zirkoniums durch große Mengen Uran ist also sehr unwahrscheinlich. Die einzigen Elemente, die eine Verdrängung des

Zirkoniums vom Harz bewirken können, sind Zinn und Antimon, da diese nur zu einem mehr oder weniger geringen Prozentsatz auslaugbar sind[11]. Wie aber aus Tab. 3 hervorgeht, werden bei einem 20fachen

Tabelle 3

Ion	Menge des betreffenden Ions mg	angewendete Zirkoniummenge mg	wiedergefundene Zirkoniummenge %	Bemerkungen
Be^{2+}	100	1,0	100,5	
Mg^{2+}	300	1,0	100,8	
Th^{4+}	25	1,0	99,6	
V^{5+}	10	1,0	100,0	Ion wurde festgehalten
Cr^{3+}	100	1,0	99,2	
Mo^{6+}	100	1,0	—	Ion wurde festgehalten
W^{6+}	10	1,0	—	Ion wurde festgehalten
U^{6+}	1	1,0	99,6	Ion wurde festgehalten
Mn^{2+}	200	1,0	100,2	
Fe^{3+}	200	1,0	100,8	
Co^{2+}	200	1,0	99,2	
Ni^{2+}	200	1,0	99,6	
Cu^{2+}	200	1,0	100,4	
Zn^{2+}	200	1,0	100,0	
Cd^{2+}	200	1,0	100,1	
Al^{3+}	400	1,0	99,8	
Sn^{2+}	20	1,0	95,0	Ion wurde festgehalten
Pb^{2+}*	50	1,0	99,2	
As^{3+}	20	1,0	100,5	
Sb^{3+}	20	1,0	94,5	Ion wurde festgehalten
Bi^{3+}*	20	1,0	100,0	

* Die Elemente Blei und Wismut bildeten Rückstände, die abfiltriert werden mußten. Da jedoch diese Niederschläge analog zum Thoriumfluorid kein Zirkonium mitfällten, wurden diese Kationen ebenfalls in obige Tabelle mit einbezogen.

Überschuß dieser Elemente 5 bzw. 5,5% der eingesetzten Zirkoniummenge von der Säule verdrängt, so daß diese Methode nicht auf Zinn- und Antimonerze angewendet werden kann.

6. Über die Mitfällung und Abtrennung des Zirkoniums von den schwer löslichen Fluoriden der Erdalkalimetalle und Seltenen Erden

Obgleich das Zirkonium ein sehr leicht lösliches Fluorid bildet[3], wird es von den Fluoriden der Erdalkalimetalle und Seltenen Erden teilweise oder praktisch quantitativ mitgefällt.

Wir brachten 5 ml einer Calciumchloridlösung, die 20 mg Calcium/ml enthielt, zusammen mit 1 ml der Zirkoniumlösung in eine Platinschale, setzten einen Überschuß an Flußsäure zu und dampften die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Hierauf wurde der Rückstand unter gelindem Erwärmen in 100 ml 0,1 n Schwefelsäure aufgenommen, die 0,5 g Natriumfluorid enthielt. Die Lösung wurde über Nacht stehengelassen und vom Calciumfluorid abfiltriert. Der Rückstand wurde mit etwa 30—50 ml 0,1 n Schwefelsäure gewaschen und das Filtrat durch ein vorbehandeltes Harzbett mit einer Geschwindigkeit von 0,5 ml/min fließen gelassen, mit 50 ml 0,1 n Schwefelsäure nachgewaschen und das Zirkonium mit 100 ml 4 n Salzsäure eluiert.

Die titrimetrische Endbestimmung des Zirkoniums im Eluat ergab, daß im Calciumfluoridniederschlag 98% des eingesetzten Zirkoniums festgehalten waren.

Tab. 4 enthält die Ergebnisse dieser Versuche, sowie analoger Versuche, die mit Strontium, Barium und den Seltenen Erden durchgeführt worden sind.

Tabelle 4

Ion	Menge des betreffenden Ions mg	angewendete Zirkoniummenge mg	im Eluat wiedergefundene Zirkoniummenge %
Ca^{2+}	100	1,0	2,0
Ca^{2+}	100	1,0	2,0
Ca^{2+}	100	1,0	2,0
Sr^{2+}	100	1,0	85,1
Ba^{2+}	100	1,0	80,5
Seltene Erden*	100	1,0	15,2

* Es wurde ein Oxydgemisch folgender Zusammensetzung (in Gewichtsprozent bezogen auf die reinen Elemente) angewendet:

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Cp
1	1	10	55	20	2	8	0,2	1	0,2	0,5	0,1	0,5	0,05

Man erkennt, daß vor allem das Calciumfluorid praktisch alles in Lösung befindliche Zirkonium mitfällt.

Demgegenüber fiel auf, daß sich bei der Analyse calciumhaltiger Silicate ohne besondere Maßnahmen richtige Zirkoniumwerte ergaben (vgl. Tab. 7, S. 179). Irgendein in den Lösungen der Silicate vorhandenes Metallsalz verhinderte offenbar die Mitfällung des Zirkoniums an Calciumfluorid. Um festzustellen, welches Salz in Betracht kam, prüften wir die Wirksamkeit von Eisen(III)-, Magnesium-, Titan(IV)- und Aluminiumsalzen. Die Versuche wurden wie die oben beschriebenen jedoch unter Zusatz des Chlorids eines der genannten Metalle durchgeführt.

Tab. 5 zeigt, daß Fe^{3+}, Mg^{2+} und Ti^{4+} die Mitfällung des Zirkoniums an Calciumfluorid kaum beeinflußt, dagegen erweist sich das Aluminium, das unter obigen Versuchsbedingungen als Fluorokomplex vorliegt, als

ein sehr wirksames Mittel zur Verhinderung der Copräzipitation des Zirkoniums nicht nur an Calciumfluorid, sondern auch an den Fluoriden der anderen Erdalkalimetalle und der Seltenen Erden.

Tabelle 5

Copräzipitans		Mittel zur Verhinderung der Copräzipitation		angewendete Zirkoniummenge mg	gefundene Zirkoniummenge %
Ion	Menge mg	Ion	Menge mg		
Ca^{2+}	100	Fe^{3+}	100	1,0	11,4
Ca^{2+}	100	Mg^{2+}	100	1,0	2,0
Ca^{2+}	100	Ti^{4+}*	6	1,0	2,0
Ca^{2+}	100	Al^{3+}	100	1,0	99,8
Ca^{2+}	50	Al^{3+}	100	1,0	100,5
Ca^{2+}	600	Al^{3+}	100	1,0	20,0
Ca^{2+}	400	Al^{3+}	300	1,0	98,6
Ca^{2+}	400	Al^{3+}	400	1,0	100,5
Ca^{2+}	400	Al^{3+}	400	1,0	99,5
Sr^{2+}	100	Al^{3+}	100	1,0	100,8
Ba^{2+}	100	Al^{3+}	100	1,0	100,6
Seltene Erden	100	Al^{3+}	100	1,0	99,2

* Die Abtrennung vom Titan erfolgte auf die unter 7. beschriebene Weise.

Das Verhältnis von Calcium zu Aluminium muß ungefähr 1 oder kleiner als 1 sein, um das Zirkonium vollständig in Lösung zu halten.

Durch Zugabe der Aluminiumionen kann daher eine quantitative Trennung des Zirkoniums von den Erdalkalimetallen und den Seltenen Erden erzielt werden.

7. Trennung des Zirkoniums von Titan

Das Titan wird zusammen mit dem Zirkonium als negativ geladener Fluoridkomplex an den stark basischen Harzen festgehalten und mit dem Zirkonium eluiert. Da große Titanmengen die titrimetrische Endbestimmung des Zirkoniums stören, ist es notwendig, das Titan vor der Titration zu entfernen. Als geeignetstes Mittel hierzu erweist sich perhydrolhaltige 0,1 n Schwefelsäure. Durch Waschen der Säule mit dieser Lösung wird das Titan als positiv geladener Peroxytitansäurekomplex eluiert, während das Zirkonium weiterhin auf der Säule verbleibt.

5 ml einer Titan(IV)-chloridlösung, die 1 mg Titan/ml enthielt, und 1 ml der Zirkoniumlösung wurden in einer Platinschale unter Zusatz von überschüssiger Flußsäure auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde unter gelindem Erwärmen in 100 ml 0,1 n Schwefelsäure, die 0,5 g Natriumfluorid enthielt, gelöst und die Lösung mit einer Geschwindigkeit von 0,5 ml/min durch eine nach 3 (S. 171) vorbehandelte Säule fließen gelassen. Im Effluent konnte nach Zugabe großer Mengen Aluminiumchlorid zur Maskierung der Fluoridionen kein Titan nachgewiesen werden, d. h. das Titan wurde quantitativ am Austauscher festgehalten. Anschließend wurde das Harz zur Entfernung der letzten Reste nicht an den

Austauscher gebundener Fluoridionen mit 30 ml 0,1 n Schwefelsäure gewaschen. Das Harz wurde hierauf zur Elution des Titans solange mit 0,1 n Schwefelsäure, die 5 ml Perhydrol/50 ml enthielt, behandelt, bis die aus der Säule ausfließende Lösung nicht mehr gelb gefärbt war. Anschließend wurde das Harzbett mit 30 ml 0,1 n Schwefelsäure gewaschen*, das Zirkonium mit 100 ml 4 n Salzsäure eluiert und im Eluat titrimetrisch bestimmt. Die Ergebnisse einer Anzahl derartiger Versuche, die bei Anwesenheit verschiedener Titan- und Zirkoniummengen durchgeführt wurden, sind in Tab. 6 wiedergegeben.

Tabelle 6

angewendete Titanmenge mg	angewendete Zirkoniummenge mg	wiedergefundene Zirkoniummenge %
5	0,4	100,2
5	1,0	99,2
7	1,0	100,5
10	0,3	100,7
10	1,0	99,1
12	1,0	98,5
12	5,0	97,6

Wie aus Tab. 6 hervorgeht, beträgt der infolge Verdrängung des Zirkoniums durch große Mengen Titan bedingte Verlust an Zirkonium maximal 2,4%.

Bei Benutzung größerer Austauschersäulen, deren Anwendung besonders bei Analysen von sehr titanreichen Materialien angezeigt ist, läßt sich dieser Fehler vollständig beheben. Ebenso ist es in solchen Fällen ratsam, das Titan in einer der Sorptionsrichtung entgegengesetzten Richtung zu eluieren, wodurch die Elution viel rascher durchgeführt werden kann, da der Titanperoxydkomplex nicht durch das gesamte Harzbett transportiert wird. Eine derartig konstruierte Säule ist in einer früheren Mitteilung abgebildet[2]. Bei länger dauernder Elution des Titans (d. h. bei der Elution großer Titanmengen) ist auch darauf zu achten, daß die Temperatur der Elutionslösung während der Säulenoperation konstant bleibt, da sich sonst am unteren Teil des Harzbettes bzw. vor dem Wattepfropfen Sauerstoffblasen bilden, die den Elutionsvorgang sehr verzögern können. Außerdem ist es vorteilhaft, fast farblose Harze zu benutzen, da dadurch der Elutionsvorgang des Titans leicht visuell verfolgt werden kann. Da weder Phosphationen noch die im ausgelaugten Rückstand eines alkalischen Aufschlusses einer Probe anwesenden Elemente diese Anreicherungs- und Trennungsoperation des Titans zu stören vermögen, besteht die Möglichkeit einer quantitativen Bestimmung des Zirkoniums und Titans in ein- und derselben Probe.

* Dieser Waschvorgang vor der Elution des Zirkoniums ist unbedingt notwendig, da sonst beim Vermischen der 4 n Salzsäure mit der H_2O_2-haltigen 0,1 n Schwefelsäure Sauerstoffblasen infolge der Mischungswärme gebildet werden.

8. Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des Zirkoniums in Silicatgesteinen

A. Aufschluß der Proben. Die feingepulverte Probe wird mit etwa der 6 bis 10fachen Menge an wasserfreiem Natriumcarbonat gemischt und im bedeckten Platintiegel zuerst bei niedriger Temperatur, dann bei 1000—1200° C geschmolzen, bis die Schmelze ruhig fließt und bei Temperaturerhöhung keine CO_2- Entwicklung mehr stattfindet. Dies dauert etwa 20—30 min. Der glühende Tiegel wird in kaltem Wasser rasch abgekühlt und dann in ein Becherglas gebracht, das 50 ml Wasser enthält. Man digeriert auf dem Wasserbad solange, bis die Masse ganz zersetzt ist, nimmt den Tiegel heraus, spült ihn mit dest. Wasser gut ab und bewahrt für später auf. Die abgekühlte Lösung wird durch ein Weißbandfilter filtriert, wobei das Filtrat ganz klar sein soll, anderenfalls gießt man nochmals durch dasselbe Filter. Der Filterrückstand sowie das Becherglas werden mit 30—50 ml 1%iger Natriumcarbonatlösung gewaschen.

Im Filtrat sollen sich nach W. F. Hillebrand u. G. E. F. Lundell[3] die Elemente Mo, V, W, U, Cr, Al, P, Si, As, Sb, Ga, Ta und Nb befinden. Der Rückstand enthält neben dem Zirkonium: Fe, Ti, Be, Ni, Co, Zn, Mg, Seltene Erden, Erdalkalimetalle, den größten Teil des Thoriums und nach unseren Feststellungen auch einen großen Teil des Aluminiums.

Der noch feuchte Rückstand wird dann zusammen mit dem Filter in einer geräumigen Platinschale mit überschüssiger Flußsäure übergossen, mit der man den verwendeten Platintiegel gut ausgespült hat. (Durch diese Flußsäurebehandlung werden gegebenenfalls auch unaufgeschlossene Anteile der Probe erfaßt.)

Man erwärmt die Lösung einige Zeit auf dem Wasserbad und entfernt unter Abspülen mit dest. Wasser das Filterpapier. Je nach der zu erwartenden Menge an Erdalkalimetallen und an Seltenen Erden werden dann etwa 100—450 mg Aluminium (d. h. 3,4—15 ml der Aluminiumchloridlösung) zugesetzt und zur Trockne eingedampft. Anschließend wird wieder überschüssige Flußsäure zugesetzt und erneut auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird unter gelindem Erwärmen in 100 ml 0,1 n Schwefelsäure, die 0,5 g Natriumfluorid (5 ml der Natriumfluoridlösung) enthält, aufgenommen und die Lösung über Nacht stehengelassen, damit sich der Niederschlag der schwerlöslichen Fluoride gut absetzen kann. Anschließend wird durch ein Weißbandfilter filtriert und der Rückstand mit etwa 20—50 ml 0,1 n Schwefelsäure gewaschen. Im Filtrat befinden sich zusammen mit dem Zirkonium die Elemente Ti, Fe, Al, Be, Co, Zn usw. in Form ihrer Fluoridkomplexe.

B. Ionenaustauschoperation. Man läßt das Filtrat mit einer Geschwindigkeit von 0,5 ml/min durch das nach 3 (S. 171) vorbehandelte Harzbett fließen und wäscht mit ungefähr 30 ml 0,1 n Schwefelsäure nach.

Das Harz wird hierauf zur Elution des Titans solange mit perhydrolhaltiger 0,1 n Schwefelsäure (5 ml Perhydrol/50 ml Säure) behandelt, bis die aus der Säule fließende Lösung nicht mehr gelb gefärbt ist. Nach unseren Erfahrungen sind dazu 50 ml der Elutionslösung ausreichend. Man wäscht anschließend portionenweise mit insgesamt 50—100 ml 0,1 n Schwefelsäure nach, eluiert das Zirkonium mit 100 ml 4 n Salzsäure und bestimmt es wie früher angegeben.

Die Ergebnisse von Zirkoniumbestimmungen in 5 Silicatgesteinen nach dieser Arbeitsvorschrift sind in der 2. Spalte der Tab. 7 wiedergegeben. Die 3. Spalte enthält Vergleichsbestimmungen auf gravimetrischem Wege durch Ausfällen des Zirkoniums als Zirkoniumphosphat*.

* Hernn Hofrat Dr. O. Hackl sei für die Durchführung dieser Analysen und für die Überlassung der Proben herzlichst gedankt.

Man erkennt, daß die von uns gefundenen Zirkoniumgehalte in guter Übereinstimmung mit den auf gravimetrischem Wege ermittelten Werten stehen. Da bei der gravimetrischen Bestimmung der sehr kleinen Zirkoniummengen die Löslichkeit des Zirkoniumphosphats schon eine große Rolle spielt, kann der Zirkoniumgehalt auf diesem Wege nur bis auf hundertstel Prozente genau bestimmt werden.

Tabelle 7

Material	Zirkoniumgehalt	
	Ionenaustausch %	gravimetrisch %
Silicatgestein 1	0,295	0,29
Silicatgestein 2	0,027	0,02
Silicatgestein 3	0,043	0,04
Silicatgestein 4	0,015	0,01
Silicatgestein 5	0,038	0,03

Um festzustellen, ob mit allen 3 verwendeten stark basischen Anionenaustauschern mit ein und derselben Probe das gleiche Ergebnis erzielt werden konnte, wurden 2 g des Silicatgesteins 1 nach obiger Arbeitsvorschrift (Abschnitt A) aufgearbeitet. Das die Fluoride enthaltende Filtrat wurde entsprechend mit natriumfluoridhaltiger 0,1 n Schwefelsäure auf 500 ml verdünnt; dann wurden mit 3 aliquoten Teilen zu je 100 ml 3 Säulenoperationen unter Anwendung der 3 verschiedenen Harze durchgeführt (Tab. 8).

Tabelle 8

Ionenaustauscher	Amberlite IRA-400	Dowex-1	Dowex-2
Zirkoniumgehalt in Prozenten	0,295	0,294	0,295

Tab. 8 zeigt eindeutig, daß alle 3 stark basischen Harze zur Anreicherung des Zirkoniums verwendet werden können.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird eine neue Anreicherungsmethode des Zirkoniums mittels der stark basischen Anionenaustauscher Amberlite IRA-400, Dowex-1 und -2 (Sulfatformen) beschrieben. Zirkonium bildet in einer natriumfluoridhaltigen 0,1 n Schwefelsäure einen negativ geladenen Fluoridkomplex, der zum Unterschied von den löslichen Fluoridkomplexen der meisten anderen Elemente stark von diesen Harzen festgehalten wird. Die Abtrennung des Zirkoniumfluorids von den schwer löslichen Fluoriden der Erdalkalimetalle und Seltenen Erden wird durch die Anwesenheit von Aluminiumionen ermöglicht, die ein Copräcipitation des Zirkoniums an diesen Fluoriden verhindern. Das mit dem Zirkonium auf den Austauschern als ebenfalls negativ geladenem Fluoridkomplex mitadsorbierte Titan wird durch spezifische Elution mittels H_2O_2-haltiger 0,1 n Schwefelsäure vom Zirkonium getrennt.

Ebenso wird durch die in der Sorptionslösung anwesenden Fluoridionen die Möglichkeit geschaffen, das Zirkonium von Phosphorsäure in allen praktisch zu erwartenden Verhältnissen zu trennen. Die Elution des Zirkoniums wird mit 4 n Salzsäure durchgeführt. Die Zirkoniumbestimmung im Eluat erfolgt auf chelatometrischem Wege durch Titration mit ÄDTA unter Verwendung des Farbstoffes Solochromviolett R[4]. Bei der Anwendung der vorliegenden Methode auf Silicatgesteine wurden gute Ergebnisse erzielt.

Diese Arbeit wurde durch das großzügige Entgegenkommen von Herrn Prof. Dr. F. Hecht ermöglicht, dem wir hier unseren Dank sagen.

Literatur

[1] De Boer, J. H.: Z. anorg. allg. Chem. **148**, 84 (1925). — [2] Hecht, F., J. Korkisch, R. Patzak u. A. Thiard: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1283; vgl. diese Z. **155**, 56 (1957). — [3] Hillebrand W. F., u. G. E. F. Lundell: Applied Inorganic Analysis, Wiley & Sons, New York 1929. — [4] Korkisch, J., u. A. Farag: diese Z. **165**, 6 (1959). — [5] Korkisch, J., u. A. Farag: diese Z. **166**, 81 (1959). — [6] Korkisch, J., A. Farag u. F. Hecht: Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 415. — [7] Korkisch, J., M., R. Zaky u. F. Hecht: Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 485; vgl. diese Z. **161**, 396 (1958). — [8] Lundell, G. E. F., u. J. I. Hoffman: Ind. Engng. Chem. **15**, 44 (1923); vgl. diese Z. **66**, 58 (1925). — [9] Pirs, M.: „J. Stefan" Inst. Repts. (Ljubljana) **3**, 175 (1956); vgl. Chem. Abstr. **1957**, 17587. — [10] Samuelson, O.: Ion Exchangers in Analytical Chemistry. New York: Wiley; Stockholm: Almqvist & Wiksell. 1953. S. 95. — [11] Wenger, P., u. J. Morel: Ann. Chim. appl. [2] **3**, 139 (1923); vgl. diese Z. **66**, 243 (1925).

Dr. J. Korkisch, II. Chemisches Institut der Universität, Wien IX. (Österreich), Währinger Straße 38

Aus dem II. Chemischen Universitätsinstitut Wien
(Lehrkanzel für analytische Chemie)

Beiträge zur analytischen Chemie des Zirkoniums

IV. Über die Adsorption des Zirkoniumascorbinatkomplexes an stark basischen Anionenaustauschern*

Von
J. Korkisch und A. Farag

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 1. Oktober 1958)

1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit bildet eine Ergänzung unserer früher durchgeführten Untersuchungen über das Verhalten der negativ geladenen Ascorbinatkomplexe von Uran[6], Thorium, Vanadium[4], Molybdän[4], Wolfram[4] und Titan[5] gegenüber dem stark basischen Anionenaustauscher Amberlite IRA-400. Außer Amberlite wurden auch die Anionenaustauscher Dowex-1 und -2 untersucht. Alle 3 Austauscher erwiesen sich als gleichwertig.

Das Zirkonium bildet im p_H-Bereich 4—4,5 einen negativ geladenen Ascorbinatkomplex der von stark basischen Anionenaustauschern (Ascorbinatformen) festgehalten wird und schon bei ihrer Behandlung mit 1 n Salzsäure wieder eluierbar ist. Da die meisten Elemente mit Ausnahme der oben genannten unter diesen Versuchsbedingungen nicht adsorbiert werden, ist eine quantitative Trennung des Zirkoniums von Eisen, Aluminium, Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Seltenen Erden usw. (siehe Abschnitt 9) leicht möglich. Im 1 n salzsauren Eluat wird das Zirkonium nach Zerstörung der Ascorbinsäure chelatometrisch bestimmt[1–3].

2. Lösungen und Reagentien

a) Ionenaustauscher. Die stark basischen Anionenaustauscherharze Amberlite IRA-400, Dowex-1 und -2 (0,1—0,3 mm; Cl^-) wurden vor ihrer Verwendung wie üblich gereinigt[8].

b) Zirkoniumstandardlösungen. Eine genau gewogene Menge analysenreines $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ wurde in 0,1 n Salzsäure gelöst und mit dieser Säure auf eine Konzentration von 1 mg Zirkonium/ml gebracht. Der Gehalt wurde gravimetrisch[1] überprüft. 10 ml dieser Lösung wurden mit 0,1 n Salzsäure auf 100 ml verdünnt. 1 ml der verdünnten Lösung entsprach also 100 μg Zirkonium.

c) Ascorbinsäure. Es wurde reine Ascorbinsäure der Wiener Heilmittelwerke verwendet.

---

* III. Mitteilung siehe diese Z. **166**, 170 (1959).

d) Mineralsäuren. 4 n und 1 n Salzsäure, konz. Salzsäure, konz. Salpetersäure und 38—40%ige Flußsäure. (Alles p. a.-Reagentien.)

e) Ammoniaklösung. Eine konz. Ammoniaklösung (p. a.) wurde mit dest. Wasser 1:1 verdünnt.

f) Zur Endbestimmung des Zirkoniums dienten die bereits früher beschriebenen Lösungen und Reagentien[1–3].

3. Apparaturen

Die Anreicherungs- und Trennungsoperationen wurden mit Ionenaustauschersäulen des von uns schon mehrmals beschriebenen Typs[6,7] unter Einhaltung der dort angegebenen Dimensionen durchgeführt.

4. Quantitative Bestimmung des Zirkoniums im Eluat

Man dampft das 1 n salzsaure ascorbinsäurehaltige Eluat in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad zur Trockne ein, versetzt den schwarzen Rückstand der zersetzten Ascorbinsäure vorsichtig mit konz. Salpetersäure und dampft die Lösung erneut ein. Der Rückstand wird dann mit einigen Millilitern konz. Salpetersäure und etwas dest. Wasser in eine Platinschale gespült und die Lösung eingedampft. Hierauf wird die Schale zur Zerstörung von gegebenenfalls noch anwesenden organischen Substanzen kurz geglüht und das gebildete Zirkoniumdioxyd nach Zugabe von einigen Millilitern Flußsäure unter Eindampfen auf dem Wasserbad gelöst. Der aus Zirkoniumfluorid bestehende Rückstand wird in 10 ml 1n Salzsäure gelöst und das Zirkonium chelatometrisch bestimmt[1–3].

5. Einfluß der Acidität auf die Zirkoniumadsorption

Durch das mit 50 ml 1 n Salzsäure eisenfrei gewaschene Harzbett wurde so lange dest. Wasser fließen gelassen, bis der Effluent nicht mehr sauer reagierte. Hierauf wurde das Harz unter Verwendung von 50 ml einer frisch bereiteten 1%igen Ascorbinsäurelösung, die man mit einigen Tropfen Ammoniaklösung auf p_H 4 gebracht hatte, in die Ascorbinatform übergeführt.

Zu 50 ml dest. Wasser, die 2 g Ascorbinsäure enthielten, gaben wir 1 ml der verdünnten Zirkoniumstandardlösung das ist 100 μg Zirkonium, füllten mit dest. Wasser auf 100 ml auf und brachten die Lösung mit einigen Tropfen der verdünnten Ammoniaklösung auf p_H 4. Diese Lösung wurde dann mit einer Geschwindigkeit von 0,5 ml/min durch die Säule fließen gelassen. Nach dem Waschen des Harzbettes mit 30 ml der oben angegebenen Ascorbinsäurelösung von p_H 4 und 30 ml Wasser wurde das Zirkonium mit 100 ml 1 n Salzsäure vom Harz entfernt und im Eluat chelatometrisch nach 4 bestimmt. Das Zirkonium wurde quantitativ wiedergefunden.

Analoge Versuche, bei denen nur die zur zirkoniumhaltigen Ascorbinsäurelösung zugesetzte Ammoniakmenge, das heißt der p_H-Wert der Sorptionslösung variiert wurde, zeigten, daß die Anreicherung des Zirkoniums nur im p_H-Bereich von 4 aufwärts quantitativ erfolgt. Eine quantitative Trennung des Zirkoniums von Eisen ist aber ebenso wie die Trennung des Urans von Eisen[6] nur im p_H-Bereich von 4—4,5 möglich.

Mit allen drei angewendeten Harzen wurden in bezug auf den p_H-Einfluß bei der Sorption vollkommen übereinstimmende Ergebnisse erzielt.

6. Einfluß von Anionen auf die Zirkoniumadsorption

a) Einfluß von Sulfationen

Man versetzte 100 ml dest. Wasser mit 2 g Ascorbinsäure, 1 ml der konz. Zirkoniumstandardlösung (d. i. 1 mg Zr), sowie 0,1—10 g Natriumsulfat und stellte mit der verdünnten Ammoniaklösung auf p_H 4—4,5 ein. Diese Lösung ließ man durch das Harzbett in der Ascorbinatform mit der Geschwindigkeit 0,5 ml/min fließen, wusch mit 50 ml einer Ascorbinsäurelösung von p_H 4—4,5 und 30 ml Wasser, eluierte das Zirkonium mit 100 ml 1 n Salzsäure und bestimmte es im Eluat quantitativ.

Die Ergebnisse einer Reihe von analog bei verschiedenen Natriumsulfatkonzentrationen durchgeführten Versuchen sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, haben Sulfationen einen großen Einfluß auf die Adsorption des Zirkoniumascorbinatkomplexes, so daß oberhalb einer Natriumsulfatkonzentration von 0,3 g / 100 ml Sorptionslösung die Anreicherung des Zirkoniums nicht mehr quantitativ erfolgt.

Tabelle 1

Natriumsulfat g	Angewendete Zirkoniummenge mg	Wiedergefundene Zirkoniummenge mg	Natriumsulfat g	Angewendete Zirkoniummenge mg	Wiedergefundene Zirkoniummenge mg
0,1	1,00	1,02	3,0	1,00	0,25
0,3	1,00	0,97	5,0	1,00	0,15
0,5	1,00	0,90	7,0	1,00	0,10
1,0	1,00	0,83	10,0	1,00	0,05
2,0	1,00	0,60			

Im Vergleich dazu sei die an anderer Stelle angeführte relativ geringe Sulfatempfindlichkeit der Zirkoniumadsorption aus 0,1 n Schwefelsäure an Amberlite IRA-400 (Sulfatform) erwähnt[2].

Daraus kann geschlossen werden, daß der Ascorbinatkomplex des Zirkoniums bedeutend instabiler als der Sulfatkomplex ist.

b) Einfluß von Chloridionen

Diese Versuche wurden ebenso wie die Sulfatversuche durchgeführt, nur kam hier anstelle von Natriumsulfat Natriumchlorid zur Anwendung.

Tabelle 1

Natriumchlorid g	Angewendete Zirkoniummenge mg	Wiedergefundene Zirkoniummenge mg	Natriumchlorid g	Angewendete Zirkoniummenge mg	Wiedergefundene Zirkoniummenge mg
0,1	1,00	0,99	1,0	1,00	0,82
0,25	1,00	1,02	2,0	1,00	0,61
0,5	1,00	0,91	5,0	1,00	0,15

Die in Tab. 2 zusammengestellten Versuchsergebnisse zeigen, daß eine quantitative Adsorption des Zirkoniums erst bei einer Natriumchloridkonzentration von 0,25 g/100 ml Sorptionslösung eintritt.

c) Einfluß von Nitrationen

Die Ergebnisse der wie oben, jedoch unter Anwendung von verschiedenen Natriumnitratkonzentrationen durchgeführten Versuche sind in Tab. 3 aufgezeigt. Man erkennt, daß die Adsorption des Zirkoniums nur

Tabelle 3

Natrium-nitrat g	Angewendete Zirkoniummenge mg	Wiedergefundene Zirkoniummenge mg	Natrium-nitrat g	Angewendete Zirkoniummenge mg	Wiedergefundene Zirkoniummenge mg
0,05	1,00	0,98	0,50	1,00	0,78
0,10	1,00	1,03	0,75	1,00	0,52
0,25	1,00	0,90	1,00	1,00	0,21

in Lösungen quantitativ ist, die maximal 0,1 g $NaNO_3$/100 ml Sorptionslösung enthalten. Nitrationen haben also einen noch größeren Einfluß auf die Adsorbierbarkeit des Zirkoniums als Chlorid- und Sulfationen.

Mit allen 3 Austauscherharzen wurden praktisch dieselben Ergebnisse erzielt.

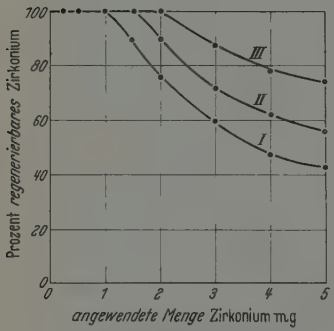


Abb. 1. Graphische Darstellung der Durchbruchskapazitäten an den Austauschern Amberlite IRA-400 (*I*), Dowex-1 (*II*) und Dowex-2 (*III*)

7. Ermittlung der Durchbruchskapazität

Diese Versuche wurden durchgeführt wie S. 182 (Abschnitt 5) angegeben, jedoch variierte man die Zirkoniumkonzentration im Bereich von 0,2 bis 5 mg Zirkonium/100 ml Sorptionslösung.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abb. 1 graphisch dargestellt, und zwar betreffen die Kurven I, II und III die Durchbruchskapazitäten an den Austauschern Amberlite IRA-400 und Dowex-1 bzw. Dowex-2. Man erkennt, daß die Durchbruchskapazitäten an den 3 Austauschern etwas verschieden sind. Sie betragen an Amberlite IRA-400 1 mg, an Dowex-1 1,5 mg und an Dowex-2 2 mg Zirkonium.

8. Einfluß der Säureart und -konzentration bei der Elution

Zirkoniumascorbinat wird durch 100 ml 1 n Salzsäure quantitativ, durch 100 ml 0,1 n Salzsäure dagegen nur zu 90% eluiert. 1 n und 0,1 n Salpetersäurelösungen verhalten sich ebenso wie die Salzsäurelösungen. Demgegenüber wird das Zirkonium durch 1 n Schwefelsäure nur zu 55%, durch 0,1 n Schwefelsäure überhaupt nicht eluiert, da sich in 0,1 n Schwefelsäure ein sehr stabiler, ebenfalls negativ geladener Sulfatkomplex bildet[2].

9. Trennungsmöglichkeiten des Zirkoniums von anderen Elementen

Wie wir schon früher[4–6] festgestellt haben, werden unter den für die vorangehenden Versuche (Abschnitt 5—8) gewählten Versuchsbedingungen die Elemente Uran, Thorium, Titan, Vanadium, Molybdän und Wolfram zusammen mit dem Zirkonium von stark basischen Austauschern festgehalten und auch größtenteils zusammen mit dem Zirkonium eluiert, so daß eine Trennung des Zirkoniums von diesen Elementen nicht durchführbar ist. Andererseits lassen sich fast alle weiteren Elemente, wie z. B. Eisen, Aluminium, Chrom(III), Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Seltene Erden usw., quantitativ vom Zirkonium abtrennen. Es besteht daher die Möglichkeit, das Zirkonium in Mineralien zu bestimmen, die nur sehr geringe Mengen der obengenannten mit adsorbierbaren Elementen sowie keine Phosphate enthalten. Die Zirkoniumbestimmung erfolgt nach Aufschluß der Minerale mit Soda und Abscheidung der Kieselsäure.

Ebenso kann eine Anreicherung der in Wässern auftretenden Mikrogrammengen Zirkonium durchgeführt werden. Die Ergebnisse diesbezüglicher Versuche werden Gegenstand einer weiteren Mitteilung sein.

Zusammenfassung

Es wird das Verhalten des negativ geladenen Zirkoniumascorbinatkomplexes gegenüber den stark basischen Anionenaustauschern Amberlite IRA-400, Dowex-1 und -2 (Ascorbinatformen) bei verschiedenen pH-Werten, Fremdsalzkonzentrationen usw. untersucht. Die Möglichkeiten von Trennungen des Zirkoniums von anderen Elementen werden kurz diskutiert. Die Endbestimmung des Zirkoniums im Eluat erfolgt nach einer schon früher mitgeteilten Methode auf chelatometrischem Wege[1].

Wir danken Herrn Prof. Dr. F. Hecht für seine Unterstützung, die für das Zustandekommen dieser Arbeit von großer Bedeutung war.

Literatur

[1] Korkisch, J., u. A. Farag: diese Z. **165**, 6 (1959). — [2] Korkisch, J., u. A. Farag: diese Z. **166**, 81 (1959). — [3] Korkisch, J., u. A. Farag: diese Z. **166**, 170 (1959). — [4] Korkisch, J., u. A. Farag: Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 645. — [5] Korkisch, J., u. A. Farag: Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 659. — [6] Korkisch, J., A. Farag u. F. Hecht: Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 415. — [7] Korkisch, J., M. R. Zaky u. F. Hecht: Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 485; vgl. diese Z. **161**, 396 (1958). — [8] Samuelson, O.: Ion Exchangers in Analytical Chemistry. New York: Wiley; Stockholm: Almqvist & Wiksell. 1953. S. 95. — [9] Vogel, A. I.: A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. London, New York, Toronto: Longmans, Green and Co. 1955. S. 475.

Dr. J. Korkisch, II. Chemisches Institut der Universität, Wien IX. (Österreich), Währinger Straße 38

Aus dem chemischen Laboratorium der Elektrizitätswerk Wesertal G.m.b.H., Hameln

Chelatometrie. XVII*

Über Pyridin-(2-azo-4)-resorcin (PAR), Thioharnstoff und Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan

Von
PETER WEHBER

(Eingegangen am 10. Oktober 1958)

In einer vorhergehenden, vorläufigen Mitteilung[7] wurde über Synthese und Anwendungsbereich des wasserlöslichen Pyridin-(2-azo-4)-resorcins (PAR) in der chemischen Analyse kurz berichtet. Inzwischen hat sich dieser p_M-Indicator** bei den verschiedensten chelatometrischen Titrationen bewährt. Die Übersicht über einige erprobte direkte Titrationsverfahren mit 0,1 m Äthylendiamintetraessigsäure-(ÄDTA-) Maßlösung gibt die Tabelle. Es sei jedoch ausdrücklich betont, daß diese Zusammenstellung keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt, da eine Anzahl chemischer Elemente noch nicht untersucht worden ist.

Der Farbwechsel des PAR von Rot (Orange) nach einem grünlichen Gelb ist in den meisten Fällen so scharf, daß die Titrationsgenauigkeit durch den Tropfenfehler begrenzt wird, der zudem durch Pendeltitrationen ausschaltbar ist. Allgemein gültige Störungs- und Maskierungsbedingungen entnehme man einer früheren Veröffentlichung[4].

Rotgefärbte PAR-Chelate entstehen z. B. noch mit Eisen(III)-, Kobalt(II)-, Zinn(II)-, Vanadat- sowie Vanadyl-, Uranyl- und Palladium(II)-ionen. Das Kobalt(II)- sowie das Palladium(II)-PAR-Chelat sind durch ÄDTA nicht zerlegbar und blockieren den Indicator. Eine Maskierung des Palladiums kann mit Thioharnstoff bei p_H 5—6 erfolgen[5]. Mit Thioharnstoff lassen sich in saurer Lösung, am vorteilhaftesten nach vorangegangener Reduktion mittels Ascorbinsäure, auch größere Konzentrationen an Kupfer(II)-ionen maskieren[5]. Außerdem fand ich, daß im sauren Medium Thioharnstoff 1. Quecksilber(II)-ionen als $[Hg(SC[NH_2]_2)_2]^{2+}$ gegen ÄDTA tarnt und 2. Hg^{2+} aus einem Hg^{II}-ÄDTA-Chelat bei 20° C quantitativ verdrängt. Dadurch ergeben sich weitere chelatometrische Bestimmungsverfahren†–†††. Im Gegensatz

* Mitteilung XVI dieser Reihe: diese Z. **158**, 321 (1957).

** Jetzt erhältlich als Mononatriumsalz bei der Fa. E. Merck/Darmstadt.

† In Analogie zu einem von JACIMIRSKIJ[2] mitgeteilten Titrationsverfahren lassen sich Quecksilber(II)-ionen in mit Hexamethylentetramin gepufferter Lösung, p_H 3—5, mit einer 0,1 n Thioharnstoff-Maßlösung bei 20° C gegen PAR titrieren.

Tabelle

Ion	Lösung	p_H	t °C	Farbwechsel
Ca^{2+}	konz. NH_3	11,5	25	orange—gelb (nicht sehr scharf)
Cu^{2+}	HCl, Hexamethylentetramin	5	25	rot—gelb
Cu^{2+}	konz. NH_3	11,5	25	rot—gelb
Zn^{2+}	HCl, Hexamethylentetramin	6	25	rot—gelb
Zn^{2+}	NH_3, NH_4Cl	10	25	rot—gelb
Zn^{2+}	konz. NH_3	11,5	25	rot—gelb
Cd^{2+}	HCl, Hexamethylentetramin	6	25	orange—gelb
Cd^{2+}	Tris-Puffer*	9—9,5	25	orange—gelb
Cd^{2+}	NH_3, NH_4Cl	10	25	orange—gelb
Cd^{2+}	konz. NH_3	11,5	25	orange—gelb
Hg^{2+}	HNO_3, Hexamethylentetramin	3—6	25	rot—gelborange
Hg^{2+}	HNO_3, Tris-Puffer*	9—9,5	25	rot—gelb
Selte Erden, z. B. Pr^{3+}, Nd^{3+}	HCl, Hexamethylentetramin	6	25	rot—gelb
Pb^{2+}	CH_3COOH, Hexamethylentetramin	5	25	rot—gelb
Pb^{2+}	HNO_3, Tris-Puffer*	9—9,5	25	rot—gelb
Bi^{3+}	HNO_3	1—2	25	rot—gelb
Mn^{2+}	Ascorbinsäure, NH_3, NH_4Cl	9	25	rot—gelb
Mn^{2+}	Ascorbinsäure, HCl, Tris-Puffer* (< 50 mg Mn^{2+}/100 ml)	9—9,5	25	orange—gelb
Ni^{2+}	CH_3COOH, CH_3COONa	5	90	rot—gelb
Al^{3+}	Cu-ÄDTA, CH_3COOH, CH_3COONa	3	100	rotgelb[1]

* Siehe abschließende Anmerkung.

Der scharfe Farbwechsel von Rot nach Gelb ist reversibel, so daß auf diese Weise mit einer Quecksilber(II)-nitrat-Maßlösung auch Thioharnstoff bestimmbar ist.

†† Die Entdeckung, daß sich der $[Cu(SC[NH_2]_2)_2]^+$-Komplex bei p_H 5,5 durch Wasserstoffperoxyd demaskieren läßt, wobei Isothioharnstoff zur entsprechenden Sulfinsäure und gleichzeitig Cu^+ zu Cu^{2+} oxydiert werden, soll in einer gesonderten Abhandlung mit den sich daraus ergebenden Nebeneinanderbestimmungen (z. B. Zn/Cu, Pb/Cu usw.) eingehend beschrieben werden. Gleichzeitig wird diese Demaskierungsreaktion auf weitere Thioharnstoffkomplexe ausgedehnt.

††† In diesem Zusammenhang mag noch eine weitere Mitteilung dienen. Thioharnstoff löst selbst in stärker sauren Lösungen Silberhalogenide, wie AgCl, AgBr und AgJ, leicht auf. Durch diese Feststellung ergeben sich für die chemische Analytik sowie Technologie neue interessante Möglichkeiten. Als ein Anwendungsbeispiel sei erwähnt, daß sich photographische Negative mit verdünnten Thioharnstofflösungen (gegebenenfalls kombiniert mit weiteren Reduktionsmitteln) fixieren lassen.

zum Pd^{2+}-Ion bildet das Pt^{4+}-Ion kein rotes PAR-Chelat, so daß eine qualitative Unterscheidung gegeben ist, die vielleicht auch quantitativ spektralphotometrisch nutzbar gemacht werden kann. ÄDTA zerlegt das rote Vanadat-PAR-Chelat bei $p_H \sim 2$ und das kirschrote Vanadyl-Chelat bei $p_H \sim 3$—6. Folgende Ionen geben mit PAR keine Rotfärbung: Li^+ ($p_H > 11$), Ag^+ ($p_H > 7$), Be^{2+}, Tl^+ (p_H 5), Tl^{3+} (p_H 2—6), MoO_4^{2-} (p_H 6) und WO_4^{2-} (p_H 6).

Außer den direkten Bestimmungsverfahren der Tabelle sind mit PAR noch folgende chelatometrische Titrationsmethoden möglich:

1. Direkte Bestimmung. Chelatometrisch erfaßbare Ionen, die mit PAR keine oder nur schwache Rotfärbungen ergeben, lassen sich nach Zusatz einer nur der Indikation dienenden geringen Menge Blei(II)-, Zink-, Cadmium- oder Kupfer(II)-salz mit ÄDTA-Maßlösung titrieren.

2. Indirekte Bestimmung. Man versetzt die Metallsalzlösung mit einem gemessenen ÄDTA-Überschuß und kann zurücktitrieren a) bei p_H 1—2 (HNO_3) mit einer $Bi(NO_3)_3$-Maßlösung, b) bei p_H 5—6 z. B. mit einer $Pb(CH_3COO)_2$- oder $ZnCl_2$-Maßlösung, c) bei p_H 9,5 mit einer $Pb(CH_3COO)_2$-Maßlösung und d) bei p_H 10—12 z. B. mit einer $ZnCl_2$-Maßlösung.

3. Bestimmung der Erdalkalien (Ca^{2+}, Sr^{2+} und Ba^{2+}) durch Substitutionstitration bei p_H 11,5 nach Zusatz von Zink- oder auch Kupfer-(II)-ÄDTA und konz. Ammoniak.

Über Nebeneinanderbestimmungen mehrerer Ionen mit Hilfe von PAR wird in einer folgenden Arbeit berichtet.

Anmerkung zum Tris-Puffer, Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan

Es wurde die Qualität „rein" des Serva-Entwicklungslabors, Heidelberg, Kleinschmidtstr. 19, benutzt. Gepuffert wurde mit 1 g der kristallisierten, leicht wasserlöslichen Base auf etwa p_H 9—10. Bemerkenswert ist, daß Quecksilber(II)- und Blei(II)-ionen in trisgepufferter Lösung nicht gefällt werden. Neben seiner puffernden Eigenschaft wirkt Tris hier noch als Hilfskomplexbildner. Weiter sei noch mitgeteilt, daß sich mit ÄDTA-Maßlösung in ascorbinsäurehaltiger und trisgepufferter Lösung Co^{2+} gegen Murexid und Mn^{2+} (< 50 mg/100 ml) gegen Eriochromrot B[5,6] mit brillant scharfen Farbumschlägen titrieren lassen. Co^{3+} gibt mit Tris einen grüngefärbten, wasserlöslichen Komplex.

Der Tris-Puffer stellt in der Chelatometrie eine Ergänzung zu dem Hexamethylentetramin-Puffer[3] dar.

Zusammenfassung

Der p_H-Indicator Pyridin-(2-azo-4)-resorcin (PAR) bildet mit zahlreichen Metallionen intensiv rot bis orange gefärbte und durch Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTA) zerlegbare Chelate. Arbeitsbereiche für direkte chelatometrische Bestimmungen von Ca^{2+}-, Cu^{2+}-, Zn^{2+}-, Cd^{2+}-, Hg^{2+}-, Pr^{3+}-, Nd^{3+}, Pb^{2+}-, Bi^{3+}-, Mn^{2+}-, Ni^{2+}- sowie Al^{3+}-Ionen werden gegeben. PAR ist wegen seines größeren Anwendungsbereiches und seiner Wasserlöslichkeit dem PAN vorzuziehen.

In einer mit Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan gepufferten Lösung ($p_H \sim 9-10$) lassen sich chelatometrisch Cd^{2+}, Hg^{2+} und Pb^{2+} gegen PAR, außerdem Mn^{2+} gegen PAR und Eriochromrot B und des weiteren Co^{2+} gegen Murexid bestimmen. Der Tris-Puffer (p_H-Bereich $\sim 7-10$) zeigt ähnlich wie der bewährte Hexamethylentetramin-Puffer (p_H-Bereich $\sim 5-7$) nur eine schwach ausgeprägte Komplexbildungstendenz. Aus diesem Grunde können jetzt für den p_H-Bereich von 5—10 durch richtige Pufferung ideale chelatometrische Titrationsverhältnisse geschaffen werden.

Außerdem werden neue Maskierungs- (Hg^{2+}, AgCl, AgBr, AgJ), Demaskierungs- (H_2O_2/Kupfer(I)-Thioharnstoff) sowie Titrationsverfahren (Hg^{2+}) mit Thioharnstoff mitgeteilt.

Literatur

[1] Flaschka, H., u. H. Abdine: Chemist-Analyst **45**, 58 (1956); vgl. diese Z. **156**, 357 (1957). — [2] Jacimirskij, K. B., u. A. A. Astaševa: Ž. anal. Chim. **11**, 442 (1956); vgl. diese Z. **156**, 138 (1957). — [3] Wehber, P.: diese Z. **149**, 419 (1956). — [4] Wehber, P.: diese Z. **153**, 249 (1956). — [5] Wehber, P.: diese Z. **153**, 253 (1956). — [6] Wehber, P.: diese Z. **154**, 122 (1957). — [7] Wehber, P.: diese Z. **158**, 10 (1957).

P. Wehber, Elektrizitätswerk Wesertal G.m.b.H., Hameln, Bahnhofstr. 18/20

Aus der ärztlichen Abteilung und dem organisch-analytischen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer-AG., Leverkusen

Die analytische Verwendung von Eisen(III)-Hydroxamaten

II. Mitteilung*

Die Bestimmung von Estern gesättigter, ungesättigter, geradkettiger und verzweigter Fettsäuren von C_2 bis C_5

Von
W. Pilz

(Eingegangen am 29. Oktober 1958)

1. Allgemeines

Die in der ersten Mitteilung[2] beschriebene Bestimmungsmethode von Estern der Essigsäure wurde zu einer Mikrobestimmung der Acetylcholinesterase in Serum und Erythrocyten herangezogen[3]. Im Verlauf weiterer Arbeiten auf physiologischem Gebiet[4] wurde es notwendig, die Möglichkeit zur exakten Messung von Estern auch anderer Fettsäuren zu untersuchen. Dabei waren besonders solche der Kettenlängen C_2 bis C_5 von Interesse.

* I. Mitteilung: W. Pilz, diese Z. **162**, 81 (1958).

Tabelle

Ester	µÄq/ml *	Ext. $\frac{10\text{ mm}}{490\text{ m}\mu}$	Faktor **
Glykolmonomethyläther-propionsäureester	0,280	0,269	1,040
		0,270	1,037
	0,545	0,525	1,038
		0,523	1,042
	0,762	0,733	1,040
		0,730	1,043
Äthylenglykolmonopropionsäureester	0,125	0,120	1,042
		0,121	1,032
	0,366	0,350	1,045
		0,354	1,032
	0,565	0,537	1,052
		0,540	1,046
Propylenglykoldipropionsäureester	0,214	0,205	1,043
		0,210	1,019
	0,318	0,301	1,055
		0,307	1,035
	0,715	0,687	1,040
		0,670	1,068
Glycerintripropionsäureester	0,199	0,185	1,075
		0,188	1,058
	0,344	0,332	1,036
		0,330	1,042
	0,815	0,784	1,040
		0,779	1,048
Glykolmonomethyläther-buttersäureester	0,200	0,193	1,036
		0,190	1,052
	0,445	0,420	1,060
		0,430	1,033
	0,612	0,585	1,047
		0,580	1,038
Äthylenglykoldibuttersäureester	0,312	0,302	1,032
		0,298	1,048
	0,534	0,519	1,029
		0,513	1,040
	0,905	0,875	1,034
		0,870	1,040
Propylenglykoldibuttersäureester	0,254	0,243	1,045
		0,239	1,062
	0,476	0,455	1,045
		0,458	1,038
	0,872	0,835	1,044
		0,838	1,040

* Mikroäquivalente Ester je Milliliter der Meßlösung (aus der Einwaage).

** Ext. $\frac{10\text{ mm}}{490\text{ m}\mu}$ · Faktor = µÄq Ester/ml Meßlösung (vgl. dazu[2]).

Tabelle (Fortsetzung)

Ester	µÄq/ml*	Ext. $\frac{10\text{ mm}}{490\text{ m}\mu}$	Faktor**
Tributyrin	0,114	0,109	1,045
		0,108	1,055
	0,376	0,352	1,040
		0,352	1,040
	0,635	0,612	1,038
		0,608	1,043
Crotonsäureäthylester	0,222	0,204	1,039
		0,209	1,050
	0,337	0,324	1,040
		0,326	1,033
	0,870	0,839	1,038
		0,835	1,042
Glykolmonomethyläther-crotonsäureester	0,302	0,290	1,042
		0,292	1,034
	0,538	0,517	1,040
		0,517	1,040
	0,920	0,835	1,039
		0,830	1,044
Glykolmonomethyläther-n-valeriansäureester	0,204	0,197	1,035
		0,194	1,052
	0,446	0,418	1,040
		0,411	1,060
	0,768	0,740	1,038
		0,735	1,045
Propylenglykoldi-n-valeriansäureester	0,236	0,226	1,044
		0,227	1,040
	0,428	0,412	1,040
		0,408	1,048
	0,732	0,705	1,038
		0,701	1,044
Äthylenglykoldi-n-valeriansäureester	0,186	0,179	1,039
		0,176	1,057
	0,276	0,266	1,038
		0,260	1,061
	0,571	0,560	1,020
		0,549	1,040
Glycerintri-n-valeriansäureester	0,211	0,204	1,034
		0,202	1,045
	0,394	0,379	1,040
		0,376	1,040
	0,623	0,598	1,041
		0,592	1,052

* Mikroäquivalente Ester je Milliliter der Meßlösung (aus der Einwaage).

** Ext. $\frac{10\text{ mm}}{490\text{ m}\mu}$ · Faktor = µÄq Ester/ml Meßlösung (vgl. dazu[2]).

Tabelle (Fortsetzung)

Ester	μÄq/ml*	Ext. $\frac{10\text{ mm}}{490\text{ m}\mu}$	Faktor**
Glykolmonomethyläther-isovaleriansäureester	0,197	0,189	1,042
		0,190	1,037
	0,328	0,315	1,040
		0,315	1,040
	0,726	0,700	1,038
		0,696	1,042
Propylenglykolmonoiso-valeriansäureester	0,263	0,252	1,044
		0,253	1,039
	0,337	0,324	1,040
		0,322	1,047
	0,825	0,792	1,042
		0,795	1,038
Äthylenglykolmono-isovaleriansäureester	0,146	0,140	1,042
		0,144	1,029
	0,307	0,295	1,040
		0,296	1,038
	0,820	0,790	1,039
		0,788	1,040
Glycerintriisovalerian-säureester	0,284	0,273	1,040
		0,272	1,044
	0,361	0,347	1,040
		0,347	1,040
	0,831	0,800	1,039
		0,797	1,042

* Mikroäquivalente Ester je Milliliter der Meßlösung (aus der Einwaage).

** Ext. $\frac{10\text{ mm}}{490\text{ m}\mu}$ · Faktor = μÄq Ester/ml Meßlösung (vgl. dazu[2]).

Überraschenderweise haben alle Ester dieser Säuren unabhängig von ihrer Kettenlänge denselben Berechnungsfaktor. Wie zu zeigen sein wird, ist die Farbintensität der Eisen(III)-komplexe auch unabhängig davon, ob der organische Rest verzweigt oder unverzweigt ist oder ob er Doppelbindungen enthält oder nicht.

Voraussetzung ist jedoch, daß es sich um Ester einwertiger Säuren handelt und der in der Reaktion I (vgl.[2]) entstehende Alkohol nicht unter den Bedingungen der Reaktion II mit Eisen(III)-ionen zu gefärbten, bei 490 mμ absorbierenden Verbindungen, die stören würden, reagiert. Andere Verhältnisse herrschen auch bei Estern (hauptsächlich α-) substituierter Säuren (vgl. dazu V. Goldenberg u. P. E. Spoerri[1]).

2. Arbeitsweise

Es wurden dieselben Reagentien und Lösungen angewandt, wie sie in der ersten Mitteilung beschrieben worden waren.

Die zu bestimmenden Ester wurden in einem 50 ml fassenden Meßkolben eingewogen und mit reinem aldehydfreiem Alkohol zur Marke aufgefüllt. 2—5 ml

davon wurden dann nach der beschriebenen Arbeitsvorschrift aufgearbeitet. Der Leerwert enthielt dieselbe Menge Alkohol. Die untersuchten Ester wurden dargestellt und bis zur extremen Reinheit im Hochvakuum destilliert.

3. Resultate

In der Tabelle ist ein Teil der in großer Anzahl durchgeführten Bestimmungen wiedergegeben.

Zusammenfassung

Eine größere Anzahl von physiologisch interessanten Estern der Propionsäure, Buttersäure, Crotonsäure, Valeriansäure und Isovaleriansäure mit den Alkoholen Glykolmonomethyläther, Äthylenglykol, Propylenglykol und Glycerin wurde in der für Ester der Essigsäure bereits beschriebenen Weise mit alkalischen Hydroxylamin umgesetzt. Die Farbintensitäten der innerkomplexen Eisen(III)-hydroxamate wurden gemessen. Der molare Extinktionskoeffizient ist für alle untersuchten Ester, unabhängig von der Kettenlänge, einer Verzweigung oder dem Vorhandensein von Doppelbindungen in der Fettsäurekomponente 1,040, also gleich groß wie bei Estern der Essigsäure. Ausführliche Beleganalysen werden mitgeteilt.

Literatur

[1] Goldenberg, V., u. P. E. Spoerri: Analyt. Chemistry **30**, 1327 (1958). — [2] Pilz, W.: diese Z. **162**, 81 (1958). — [3] Pilz, W.: Klin. Wschr. **36**, 1017 (1958). — [4] Pilz, W.: Klin. Wschr. (im Druck).

Dr. W. Pilz, Ärztliche Abteilung der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

---

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Beiträge zur analytischen Chemie der Fluorophosphate *

Von

R. Klement und K. O. Knollmüller

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 30. Oktober 1958)

Die durch die Arbeiten von W. Lange[3] bekannt gewordenen Fluorophosphorsäuren und ihre Salze sind in analytischer Hinsicht nur wenig untersucht worden. Wichtig erscheint es, die Präparate auf ihre Reinheit prüfen zu können, weil bei der Herstellung durch thermische Reaktionen oder durch hydrolytische Vorgänge in wäßrigen Lösungen Zersetzungen

* Aus der Diplomarbeit K. O. Knollmüller, Universität München 1958.

eintreten können, wobei insbesondere Monophosphat und Fluorid als Verunreinigungen in die Präparate gelangen können. Wir haben deshalb sowohl qualitative als auch quantitative Analysenverfahren für Fluorophosphate, und zwar hier nur für Monofluorophosphat PO_3F^{2-} und Difluorophosphat $PO_2F_2^-$ im Gemisch mit Monophosphat ausgearbeitet.

I. Qualitative Trennung von Monophosphat, Monofluorophosphat und Difluorophosphat

a) Trennung durch Papierelektrophorese

Wegen der Forderung, auch geringe Mengen des einen oder anderen Bestandteiles nachweisen zu müssen, bietet sich die Papierelektrophorese als brauchbares Hilfsmittel an. Da aber Fluorophosphate sowohl in sauren als auch in alkalischen Medien leicht hydrolytisch verändert werden, kann man nur bei p_H 7 mit dem Veronalpuffer nach Michaelis arbeiten. Zur Verhinderung allzu großer Stromwärme wird dessen Ionenstärke durch Verdünnen mit Wasser im Verhältnis 1:1 herabgesetzt. Leider wandern die beiden Fluorophosphat-Anionen gleich schnell, aber deutlich schneller als Monophosphat, nämlich bei 150 Volt

$$PO_4^{3-} : 3{,}2 \text{ cm/h}, \; PO_3F^{2-} \text{ und } PO_2F_2^- : 6{,}5 \text{ cm/h}.$$

Nun kann man aber durch spezifische Fällungsreaktionen auf dem Papierstreifen einzelne Ionen an der Auftragstelle festlegen, während das Ion, das vom Fällungsmittel unverändert bleibt, im elektrischen Feld wandert. So kann Monophosphat sowohl durch Uranyl- als auch durch Bleiionen quantitativ ausgefällt werden. Monofluorophosphat wird nur durch Bleiionen quantitativ ausgefällt, während Uranylionen zunächst ohne Einwirkung bleiben. Difluorophosphat wird durch keines der beiden Kationen niedergeschlagen. Tränkt man daher die Auftragstelle zweier Elektrophoresestreifen mit Uranyl- bzw. Bleiacetat in einer Breite von 1 cm, so tritt folgendes ein: Von einem Gemisch der drei Anionen wird auf dem Streifen, der mit Uranylacetat präpariert ist, Monophosphat

Ion	Fixiert mit $UO_2(CH_3CO_2)_2$	Fixiert mit $Pb(CH_3CO_2)_2$	Nicht fixiert	
PO_4^{3-}	–	–	+	+ = Anion wandert
PO_3F^{2-}	+ S	–	+	– = Anion wandert nicht
$PO_2F_2^-$	+ S	+ S	+	S = Schwanzbildung

unlöslich niedergeschlagen, während Mono- und Difluorophosphat im elektrischen Felde wandern. Trägt man das gleiche Gemisch auf den Streifen auf, der mit Bleiacetat getränkt ist, so werden Monophosphat und Monofluorophosphat niedergeschlagen, während Difluorophosphat

wandert. Nun zersetzen sich aber die Fluorophosphate in Lösung bei Gegenwart solcher Ionen, die mit Fluorid bzw. mit Monophosphat Niederschläge oder Komplexe bilden, wie gerade mit Blei- oder Uranylionen, außerdem mit Zirkonium-, Thorium-, Magnesiumionen (bei Anwesenheit von Ammoniak) und in untergeordnetem Maße mit Silberionen. Da im Elektrophoresestreifen die Konzentration der zur Fixierung notwendigen Blei- bzw. Uranylionen ziemlich hoch ist, wird nicht nur das störende Ion ausgefällt, sondern auch dasjenige, das wandern sollte, teilweise zersetzt. Infolgedessen bildet dieses Ion keinen deutlichen Fleck, sondern es entwickelt sich eine kontinuierliche Zone, „Schwanz", und gleichzeitig ist die Wanderungsweite herabgesetzt. Wie aus der Zusammenstellung zu entnehmen ist, lassen sich daher Mono- und Difluorophosphat nicht trennen bzw. unterscheiden. Man muß deshalb zur Identifizierung eines Monophosphat-Fluorophosphatgemisches folgendermaßen verfahren: Zunächst trägt man das Gemisch auf einen Streifen auf, ohne zu fixieren. Bei der Elektrophorese werden die Fluorophosphate von Monophosphat gemäß den oben angegebenen Wanderungsweiten gut getrennt. Nun präpariert man einen Streifen mit Uranylacetat und trägt das Gemisch auf. Monophosphat ist jetzt am Startpunkt festgelegt, ein „Schwanz" nach dem Entwickeln des Pherogramms zeigt entweder Mono- oder Difluorophosphat oder ein Gemisch beider an.

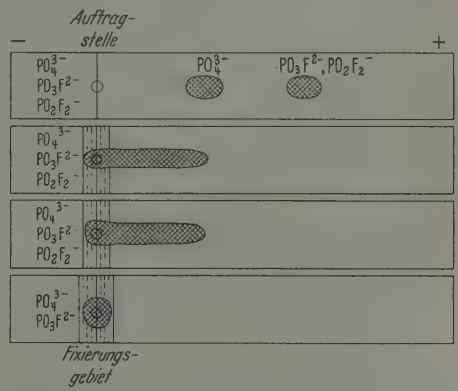


Abb. 1. Papierelektrophorese von Gemischen von Monophosphat mit Fluorophosphaten (nachgezeichnet). a ohne Fixierung, b mit Uranylacetat, c und d mit Bleiacetat fixiert

Ein dritter Streifen wird an der Auftragstelle mit Bleiacetat behandelt. Beim Auftragen des unbekannten Gemisches fallen Monophosphat und Monofluorophosphat aus, während ein „Schwanz" nur aus Difluorophosphat herrühren kann. Man kann also bei Anwesenheit von Difluorophosphat nur dieses mit Sicherheit nachweisen (außer Monophosphat), wenn auf beiden Streifen ein „Schwanz" entsteht. Dabei wird Monofluorophosphat nicht erfaßt. Entsteht ein „Schwanz" auf dem mit Uranylacetat präparierten Streifen, während auf dem mit Bleiacetat behandelten Streifen alle Ionen am Startpunkt bleiben, so liegt neben Monophosphat nur Monofluorophosphat vor (siehe Abb. 1).

Monofluorophosphat kann also papierelektrophoretisch nicht eindeutig neben Difluorophosphat bestimmt werden. Seine einwandfreie Identifizierung in Gemischen mit Monophosphat und Difluorophosphat ist durch den nachfolgend beschriebenen Trennungsgang möglich.

b) Trennung durch Fällungen

Man fällt aus der neutralen Lösung (zur Vermeidung von Zersetzungen) zuerst mit Uranylacetat das Monophosphat quantitativ aus. Der Niederschlag wird schnell abfiltriert oder abzentrifugiert. Enthält das von überschüssigem Uranylsalz gelb gefärbte Filtrat Phosphor und Fluor, was man leicht durch Prüfen mit Ammoniummolybdat bzw. mit Zirkonium-Alizarinlösung feststellen kann, so liegen in der Lösung entweder Mono- oder Difluorophosphat oder beide gemeinsam vor. Man prüft nun in einem kleinen Teil der Lösung mit Benzidinacetat auf das Vorhandensein von Monofluorophosphat, das mit diesem Reagens im Gegensatz zu Difluorophosphat einen Niederschlag bildet. Bei positivem Ausfall versetzt man das Filtrat mit soviel Bleiacetatlösung, bis keine Fällung von Bleimonofluorophosphat mehr eintritt. Das klare Filtrat von diesem Niederschlag enthält jetzt nur noch Difluorophosphat, dessen Anwesenheit dadurch nachgewiesen wird, daß man in dem in zwei Teile geteilten Filtrat auf Phosphat mit Ammoniummolybdat bzw. auf Fluor mit Zirkonium-Alizarinlösung prüft. Da andere Phosphate und Fluorid, die durch Zersetzung entstanden sein könnten, schon zuvor ausgefällt sind, können die nachgewiesenen Elemente nur von Difluorophosphat stammen (siehe das Schema).

Fällungsmittel	PO_4^{3-}	PO_3F^{2-}	$PO_2F_2^-$
$UO_2(CH_3CO_2)_2$	UO_2HPO_4	PO_3F^{2-}	$PO_2F_2^-$
$Pb(CH_3CO_2)_2$		$PbPO_3F$	$PO^2F_2^-$

II. Nachweis von Fluorid neben Fluorophosphat

Der Nachweis von Fluorid neben Fluorophosphaten läßt sich in *essigsaurer* Lösung mit Zirkonium-Alizarinlösung ausführen, weil in diesem Medium die Säurehydrolyse der Fluorophosphate langsam genug verläuft, um den durch Fluorid bewirkten Übergang der rotvioletten Färbung des Reagenses in Gelb sicher beobachten zu können. Bei Anwesenheit von Fluorid tritt dieser Farbumschlag sehr schnell ein. Bei Vorliegen eines Fluorophosphates dauert es aber einige Minuten, bis durch Hydrolyse genug Fluorid entstanden ist, um den Farbumschlag zu bewirken. Man führt die Probe folgendermaßen aus: In ein Reagensglas bringt man einige Kristalle Zirkoniumoxychlorid, die man in 1 ml Wasser löst. Dann fügt man 5 Tropfen einer 0,2%igen Lösung von Natriumalizarinsulfonat und 5 ml 10%ige Essigsäure hinzu. Hierauf erfolgt der Zusatz von 1 ml Probelösung.

III. Vollständige Analyse von Fluorophosphaten

Die Bestimmung des Phosphors und der Kationen in reinen Fluorophosphaten ist nicht besonders schwierig, da man heutzutage die bei der Hydrolyse durch verdünnte Säure entstehende Phosphorsäure mit Hilfe eines Ionenaustauschers leicht von den Kationen trennen und dann beide Teile nach bekannten Verfahren bestimmen kann.

Zur Bestimmung des Fluors muß dieses von der Phosphorsäure abgetrennt werden, wozu am besten ein Destillationsverfahren dient. Wenn man die etwas modifizierte Apparatur nach WILLARD und WINTER[5] verwendet, kann man in der überdestillierten Lösung der Silicofluorwasserstoffsäure das Fluorid als Bleibromfluorid nach der passend veränderten Methode von EHRLICH und PIETZKA[1] bestimmen.

IV. Bestimmung von Monophosphat und Fluorophosphaten nebeneinander

Uns ist es wichtig erschienen, Monophosphat und Mono- bzw. Difluorophosphat nebeneinander zu bestimmen, weil jenes in wäßrigen Systemen immer als Hydrolyseprodukt vorhanden sein kann. Da auch hier die Forderung besteht, nur in neutralem Medium möglichst bei Raumtemperatur zu arbeiten, so sind von vornherein nur wenige Möglichkeiten vorhanden. Als am besten brauchbar zeigt sich noch die Fällung des Monophosphates durch Silber und seine indirekte Bestimmung durch Titration des Silbergehaltes im Niederschlag oder durch Rücktitration des überschüssigen Silbers in einem aliquoten Teile des Filtrates. Das Fluorophosphat wird im Filtrat von diesem Silberphosphat-Niederschlag bestimmt, nachdem es durch verdünnte Salpetersäure hydrolysiert ist. Die entstandene Monophosphorsäure wird wieder über ihr Silbersalz bestimmt und der erhaltene Wert auf Fluorophosphat berechnet. Das weiter unten beschriebene Verfahren liefert zwar für das Monophosphat brauchbare Werte mit einem Fehler von etwa $\pm$ 0,3%; aber für den Fall des allein untersuchten Monofluorophosphates treten Fehler bis zu -4% auf. Deshalb kann nur eine indirekte Bestimmung des Fluorophosphates neben Monophosphat angewendet werden, die zu guten Werten führt (siehe Tab. 3, S. 200).

Beschreibung der Versuche

I. Trennung von Monophosphat, Mono- und Difluorophosphat durch Papierelektrophorese

Es wird in der Elektrophoresekammer nach GRASSMANN u. HANNIG[2] auf Papierstreifen aus Schl. & Sch.-Papier Nr. 2040 a (ausgewaschen) bei einer Spannung von 150 Volt gearbeitet. Die Streifen werden mit dem Veronalpuffer nach MICHAELIS vom p_H-Wert 7 getränkt, dessen Ionenstärke durch Verdünnen mit Wasser im Verhältnis 1:1 herabgesetzt ist.

Zum Nachweis der Anionen nebeneinander trägt man die Probelösung mit insgesamt etwa 5 μg P auf einen nicht mit einem Fixierungsmittel behandelten Streifen

auf. Zwei andere Streifen werden an der Auftragstelle in einem etwa 1 cm breiten, senkrecht zur Längsrichtung des Papierstreifens angeordneten Streifen mit 5%iger Uranyl- bzw. 5%iger Bleiacetatlösung getränkt. Nun wird erst die Probelösung aufgetragen. Dann läßt man die Elektrophorese 1,5 Std lang laufen. Auf dem ersten Streifen erhält man nach dem Trocknen, Besprühen mit perchlorsaurer Ammoniummolybdatlösung *, Trocknen und Entwickeln unter UV-Licht[4] zwei blaue Flecke gemäß Abb. 1a. Auf dem zweiten, mit Uranylacetat behandelten Streifen sieht man nach der Entwicklung einen lang gezogenen, blauen Fleck („Schwanz"), der auf die Anwesenheit von Mono- und Difluorophosphat deutet (Abb. 1b). Tritt der „Schwanz" auch auf dem dritten, mit Bleiacetat behandelten und entwickelten Streifen auf, so ist Difluorophosphat sicher *vorhanden* (Abb. 1c). Bleibt der „Schwanz" auf diesem dritten Streifen aus, so ist Difluorophosphat sicher *abwesend* (siehe Abb. 1d). Monofluorophosphat läßt sich aber nach diesem Verfahren nicht sicher nachweisen.

II. Quantitative Bestimmung des Fluors in Fluorophosphaten

a) Die Destillation des Fluors als Silicofluorwaserstoffsäure. Der seitliche Ansatz eines Claisenkolbens von 250 ml Inhalt wird so verlängert, daß das Ableitungsrohr für die Dämpfe mindestens 10 cm oberhalb der Krümmung angesetzt wird. In der Krümmung werden 3—4 Einstülpungen angebracht, die ein Überspritzen des Kolbeninhaltes weitgehend verhindern. Der Ansatz wird mit einem Gummistopfen verschlossen. Durch einen doppelt gebohrten Gummistopfen werden in den Kolben bis auf dessen Boden ein Thermometer und ein Tropftrichter mit Hahn und Capillarrohr eingeführt. Der Kolben steht in einer Asbestplatte in einem passend eingeschnittenen Loch. Einige Zentimeter unterhalb seines Bodens befindet sich ein Asbestdrahtnetz. Die Heizung erfolgt durch zwei starke Bunsenbrenner. An das senkrecht nach unten abgebogene Ableitungsrohr des Kolbens wird ein gerader Kühler von 20 cm Länge angeschlossen. Das Destillat wird durch ein gebogenes Ablaufrohr von etwa 10 cm Länge in eine auf einer Heizplatte stehende Porzellanschale von 12—15 cm Durchmesser geleitet, wo es sofort eingedampft wird.

Die Einwaage, die 15—25 mg F enthalten soll, wird mit etwas Wasser in den Kolben gespült. Es werden 1 g Quarzpulver, eine Spatelspitze Tierkohle und etwa 10 Tropfen 2 n Natronlauge zugegeben. Nun destilliert man zuerst das Wasser bis auf einen Rest von 10 ml ab. Nach dem Abkühlen versetzt man den Kolbeninhalt mit 50 ml Schwefelsäure (100 Teile konz. Säure und 60 Teile Wasser) und verschließt den Kolben sofort mit dem Stopfen. Der Tropftrichter wird mit Wasser gefüllt. Die Quecksilberkugel des Thermometers muß während der ganzen Dauer der Destillation in die Flüssigkeit eintauchen. Nun stellt man die Porzellanschale auf die Heizplatte, füllt sie mit 5 ml 2 n Natronlauge und etwas Wasser und fügt einen Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu, um während der Destillation zu kontrollieren, daß die Lösung dauernd alkalisch bleibt. Der Hahn am Tropftrichter bleibt geschlossen, während man die Apparatur anheizt. Wenn die Temperatur der Mischung auf 130°C angestiegen ist, hält man sie durch Zufluß von Wasser aus dem Tropftrichter innerhalb von 5°C konstant. Bereits während der Destillation wird das Destillat eingedampft, ohne es zum Sieden zu erhitzen. Man destilliert etwa 150 ml Flüssigkeit über (gemessen am Wasserverbrauch aus dem Tropftrichter). Bei Bleifluorophosphaten empfiehlt sich die Destillation von 300 ml. Nach Beendigung der Destillation spült man den Kühler mit Wasser gut aus und dampft das Destillat auf ein Volumen von etwa 25 ml ein.

---

* 1,5 g Ammoniummolybdat werden in 195 ml Wasser gelöst. Dazu werden 5 ml 60%ige Perchlorsäure gegeben.

b) Die Fällung des Fluors als Bleibromfluorid und Titration des Bromids[1]. Das eingedampfte Destillat wird in ein 250 ml-Becherglas gespült. Zu der zur Fällung fertigen Lösung von 80—100 ml Volumen werden 20 ml 0,2 n Kaliumbromidlösung und tropfenweise 1 n Salpetersäure hinzugefügt, bis Dimethylgelb nach Rot umschlägt. Nach Zugabe von 2 ml 1 n Salpetersäure im Überschuß wird auf 80° C erwärmt und dann mit 15 ml 0,4 n Bleinitratlösung versetzt. Zur Vervollständigung der Fällung wird das Becherglas von der Flamme genommen und nach Zusatz von einigen Tropfen Dimethylgelb wird unter dauerndem Rühren soviel 10%ige Natriumacetatlösung zugefügt, bis der Indicator gerade von Rot nach Orange umzuschlagen beginnt. Der p_H-Wert der Lösung soll jetzt 3—3,4 sein. Das in glänzenden, kleinen Kristallen abgeschiedene Bleibromfluorid, das durch etwas adsorbierten Indicator orangebraun gefärbt ist, setzt sich schnell ab. Nach frühestens 5 Std, am besten nach Stehen über Nacht wird der Niederschlag durch einen Filtertiegel G 3 abfiltriert. Zunächst dekantiert man die klare, überstehende Lösung ab und saugt sie durch den Tiegel. Dann wird der Niederschlag im Becherglas mit höchstens 3 ml dest. Wasser übergossen und soviel als möglich davon in den Tiegel gebracht. Nun spült man das Becherglas dreimal mit je 15 ml gesättigter Bleibromfluoridlösung aus und wäscht auch den Niederschlag im Tiegel mit dieser Lösung. Es ist unnötig, den Niederschlag quantitativ in den Tiegel zu bringen, weil die Titration im Fällungsgefäß erfolgt. Dazu legt man den Filtertiegel mit dem Niederschlag in das Becherglas, übergießt ihn bis zum Rand mit Wasser und suspendiert den Niederschlag gut in der Flüssigkeit. Dann gibt man 20 ml 0,1 n Silbernitratlösung und 5 ml konzentrierte Salpetersäure zu. Beim Erwärmen löst sich der Niederschlag unter Bildung von Silberbromid auf, während durch die Salpetersäure der Indicator zerstört wird. Das überschüssige Silber wird ohne vorherige Filtration nach dem Verfahren von Volhard titriert. 1 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung $\cong$ 1,9 mg F. Einige Ergebnisse sind in der Tab. 1 angeführt.

Tabelle 1. *Fluor- und Phosphorgehalte einiger Fluorophosphate*

Salz	Prozente P		Prozente F		P : F, gef.
	ber.	gef.	ber.	gef.	
Na_2PO_3F	21,52	21,01	13,18	12,76	1 : 0,990
$CaPO_3F.2H_2O$	17,79	17,33	10,91	10,61	1 : 0,998
$CaPO_3F.1/2H_2O$	21,07	21,09	12,92	12,42	1 : 0,962
$BaPO_3F$	13,16	13,06	8,07	8,13	1 : 1,014
$PbPO_3F$	10,50	10,23	6,23	6,12	1 : 0,976
Ag_2PO_3F	9,87	9,75	6,06	6,00	1 : 1,002
KPO_2F_2	22,12	22,54	27,13	27,59	1 : 1,995

III. Quantitative Trennung von Monophosphat und Monofluorophosphat

Die möglichst neutrale Analysenlösung wird mit einem nicht zu großen Überschuß einer 0,1 n Silbernitratlösung versetzt. Man neutralisiert dann mit chlorid- und carbonatfreier Lauge bis zur Mischfarbe von Phenolrot (p_H 6,8 bis 8) und füllt mit Wasser zu einem bestimmten Volumen auf. Den Niederschlag von Silbermonophosphat filtriert man auf einem trockenen Filter ab und bestimmt in einem aliquoten Teil des Filtrates den Überschuß an Silber nach Volhard. Aus dem Verbrauch an Silbernitrat berechnet man die Menge des Monophosphates. Um das Monofluorophosphat zu bestimmen, läßt man einen anderen aliquoten Teil des Filtrates durch einen Kationenaustauscher (Dowex 50 in H-Form) fließen und entfernt so das überschüssige Silber. Der Durchlauf mit dem Fluorophosphat wird nach dem

Zusatz von 2 ml konz. Salpetersäure auf dem Wasserbade auf ein Volumen von 10 ml eingedampft. In dieser Lösung bestimmt man die gebildete Monophosphorsäure nach v. LORENZ und berechnet auf Monofluorophosphat. Ergebnisse sind aus Tab. 2 zu entnehmen. Das Verfahren ist auch auf die Bestimmung von Monophosphat und Difluorophosphat anwendbar.

Tabelle 2. *Trennung des Monophosphates von Monofluorophosphat*

Nr.	Gegeben Milligramme		Gefunden Milligramme		Fehler in Prozenten	
	PO_4^{3-}	PO_3F^{2-}	PO_4^{3-}	PO_3F^{2-}	PO_4^{3-}	PO_3F^{2-}
1	42,16	63,35	42,03	61,80	— 0,31	— 2,45
			42,21	61,25	+ 0,12	— 3,32
2	53,24	68,52	53,30	66,67	— 0,11	— 2,70
			53,11	65,82	— 0,24	— 4,03
3	57,35	82,34	57,17	79,75	— 0,31	— 3,15
			57,22	80,10	— 0,23	— 2,72

IV. Indirekte Bestimmung von Monophosphat und Fluorophosphaten

Die möglichst neutrale Lösung der Salze wird in einem Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt. In einem aliquoten Teil der Lösung wird das Fluorophosphat durch Eindampfen mit 2 ml konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade auf 10 ml in Monophosphat verwandelt. In dieser Lösung wird der Gesamtphosphor nach v. LORENZ bestimmt.

Ein anderer aliquoter Teil der Probenlösung wird mit einer gemessenen Menge überschüssiger Silbernitratlösung versetzt. Durch Zugabe von chlorid- und carbonatfreier Natronlauge bis zum Umschlagspunkt von Phenolrot wird alles Monophosphat als Silbersalz gefällt. Dieses wird abfiltriert und auf dem Filter mit 30 ml Wasser in kleinen Anteilen gewaschen. Im Filtrat wird das überschüssige Silber nach

Tabelle 3. *Indirekte Bestimmung von Monophosphat und Fluorophosphat*

Nr.	Gegeben Milligramme		Gefunden Milligramme		Fehler in Prozenten	
	PO_4^{3-}	PO_3F^{2-}	PO_4^{3-}	PO_3F^{2-}	PO_4^{3-}	PO_3F^{2-}
1	42,16	72,45	42,07	72,74	— 0,16	+ 0,40
2	51,74	68,36	51,62	68,41	— 0,23	+ 0,07
3	65,28	83,15	65,32	82,99	+ 0,06	— 0,19
4	67,42	72,18	67,38	72,05	— 0,05	— 0,17
	PO_4^{3-}	$PO_2F_2^{-}$	PO_4^{3-}	$PO_2F_2^{-}$	PO_4^{3-}	$PO_2F_2^{-}$
1	43,47	91,41	43,75	91,18	+ 0,64	— 0,25
2	49,68	49,23	49,27	49,12	— 0,82	— 0,22
3	78,66	123,34	79,03	123,10	+ 0,47	— 0,19
4	72,45	155,70	72,60	154,90	+ 0,21	— 0,51
5	62,10	91,27	62,32	91,44	+ 0,35	+ 0,29

VOLHARD zurücktitriert. Man erhält so den Wert für Monophosphat. Aus der Differenz zwischen Gesamt- und PO_4-Phosphor errechnet sich der Gehalt an Fluorophosphat. Das Verfahren ist nicht anwendbar zur Bestimmung der *beiden* Fluorophosphate nebeneinander oder neben Monophosphat. Ergebnisse der indirekten Bestimmungen sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Zusammenfassung

Es werden Vorschriften mitgeteilt für den qualitativen Nachweis von Monophosphat, Mono- und Difluorophosphat nebeneinander durch Papierelektrophorese und durch Fällungen; für den qualitativen Nachweis von Fluorid neben Fluorophosphaten; für die quantitative Analyse von Fluorophosphaten, insbesondere für die Fluorbestimmung und für die quantitative Bestimmung von Monophosphat und Fluorophosphaten nebeneinander.

Herrn Dr. H. Jonas, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, sei auch hier bestens gedankt für die Versorgung mit reinem Kaliumdifluorophosphat. Für die materielle Unterstützung gebührt dem Fonds der Chemischen Industrie aufrichtiger Dank.

Literatur

[1] Ehrlich, P., u. G. Pietzka: diese Z. **133**, 84 (1951). — Pietzka, G., u. P. Ehrlich: Angew. Chem. **65**, 131 (1953); vgl. diese Z. **141**, 149 (1954). — [2] Grassmann, W., u. K. Hannig: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **290**, 1 (1952); vgl. diese Z. **140**, 293 (1953). — [3] Lange, W.: Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 965 (1927). — [4] Sansoni, B.: Angew. Chem. **65**, 423 (1953); vgl. diese Z. **141**, 464 (1954). — [5] Willard, H. H., u. O. B. Winter: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **5**, 7 (1933); vgl. diese Z. **96**, 213 (1934). — Vgl. auch Handb. d. analyt. Chemie, herausgegeb. von W. Fresenius u. G. Jander, III. Teil, Band VII a α, Fluor, bearb. v. R. Klement, S. 187.

Prof. Dr. R. Klement, München 22, Kaulbachstraße 59

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Eine Analysenmethode für technische Gase, die aus H_2S, CS_2 und COS bestehen, wird von K. E. Perepelkin und Ja. Z. Sorokin[1] angegeben. In einer Reihe von Waschflaschen wird zuerst der Schwefelwasserstoff durch Absorption in einer Zink- oder Cadmiumacetatlösung und jodometrische Titration bestimmt und dann die Summe CS_2 und COS durch Absorption in alkoholischer Kalilauge. Die entstandenen Xanthogenate werden ebenfalls jodometrisch titriert, wobei 2 Mol Xanthogenat 1 Mol Jod erfordern. In einer zweiten Probe wird dann nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs durch Verbrennung der Gesamtschwefelgehalt bestimmt, indem man das entstandene SO_2 durch 3%ige Wasserstoffperoxydlösung oxydiert und die Schwefelsäure acidimetrisch titriert. Aus den Titrationsergebnissen lassen sich CS_2 und COS einfach berechnen.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 1414—1417 (1957). W. Böhm

Kupfer und Zink in Legierungen bestimmen V. A. Chadejev und A. K. Ždanov[1] durch amperometrische Titration. Die Titration läßt sich in Gegenwart zahlreicher Metallionen (Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, Cd^{2+}

Pb^{2+}) und in einer Lösung durchführen, die bis zu 0,3 Mol/l freie Salpetersäure enthält. Bi^{3+} muß abwesend sein. Kupfer(II) wird mit Ascorbinsäure zu Cu^{I} reduziert und mit Kaliumrhodanidlösung, Zink wird mit Kaliumtetrarhodanomercuratlösung titriert. Als Anode dient die gesätt. Kalomelelektrode, die Kathode ist ein Platindraht von 2 mm Länge und 0,4 mm ⌀, der mit 800—900 U/min rotiert. Der Stromschlüssel enthält Kaliumnitrat als Elektrolyt. — *Arbeitsweise.* In ein 100 ml-Becherglas gibt man zur Untersuchungslösung die notwendige Menge Ascorbinsäure und genügend Kaliumnitrat als Grundelektrolyt, setzt die Elektroden ein und titriert bei einer angelegten Spannung von 0,3 V mit einer Kaliumrhodanidlösung das Kupfer. Nach Erreichen des Äquivalenzpunktes gibt man größere Portionen (0,2 –0,3 ml) Rhodanidlösung zu, bis ein konstanter Strom erreicht ist. Der Äquivalenzpunkt wird graphisch ermittelt. In der gleichen Lösung wird, ohne das Kupferrhodanid zu entfernen, das Zink bei einer angelegten Spannung von 0,08 V mit Kaliumtetrarhodanomercuratlösung titriert, welche man zuerst in größeren Portionen, in der Nähe des Äquivalenzpunktes tropfenweise zugibt. Letzterer wird ebenfalls graphisch ermittelt. Der mittlere Fehler übersteigt nicht 1%. Eine Bestimmung dauert 12—15 min.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 1290—1291 (1957) [Russisch]. Mittelasiat. Staatl. Lenin-Univ. W. Böhm

Die Bestimmung von Tantalspuren in Zirkonium und Niob gründen V. A. Nazarenko und M. B. Šustova[1] darauf, daß Tantal mit *9-(p-Dimethylaminophenyl)-2,3,7-trihydroxy-6-fluoron* (Dimethylfluoron) eine rote Fällung, bei geringem Ta-Gehalt eine rote, kolloidale Lösung gibt, die leicht mit Gelatine stabilisiert und colorimetriert werden kann. Zr und Nb sowie andere Metalle werden als Oxalatkomplexe, Titan wird mit Wasserstoffperoxyd maskiert. — *1. Säuremischungen.* Sie enthalten in 200 ml 70 ml 11 n Salpetersäure und (Mischung a) 12 ml bzw. (Mischung b) 24 ml 40%ige Flußsäure. — *2. Dimethylfluoronlösung.* Man verreibt 50 mg Reagens mit 0,5 ml 6 n Salzsäure, löst in 50 ml 96%igem Alkohol in der Wärme, filtriert und füllt das Filtrat im 100 ml-Meßkolben mit Alkohol zur Marke auf. — *3. Verdünnungslösung.* 10 g Kaliumpyrosulfat erhitzt man bis zur klaren Schmelze, löst nach Abkühlung unter Erwärmen in 100 ml 4%iger Ammoniumoxalatlösung, verdünnt mit Wasser auf 250 ml und neutralisiert mit 1 n Kalilauge auf Schwachgelb gegen α-Dinitrophenol. Danach gibt man 50 ml genau 2 n Salzsäure hinzu und füllt mit Wasser auf 1 l auf. — *4. Waschflüssigkeit zur Extraktion.* In einem 100 ml-Scheidetrichter mischt man 30 ml Säuremischung b, 20 ml gesätt. Ammoniumsulfatlösung, 20 ml Isobutanol und 20 ml Aceton und schüttelt 1 min gut durch. Die untere Schicht wird in einem paraffinierten Kolben aufbewahrt. — *5. Tantalstandardlösung.* Man löst 25 mg Ta-Blech unter Erwärmen in einem Gemisch aus konz. Salpeter- und Flußsäure, versetzt mit 1 ml konz. Salpetersäure und dampft auf dem Sandbad zur Trockne. Der Rückstand wird mit 2,5 g Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen und mit 4%iger Ammoniumoxalatlösung auf 250 ml aufgefüllt. 1 ml der Lösung enthält 100 μg Tantal. — *Aufstellung der Eichkurve.* Man verdampft 5 ml der Standardlösung auf dem Wasserbad zur Trockne, glüht und schließt mit 1 g Kaliumpyrosulfat auf. Dann löst man in 10 ml 4%iger Ammoniumoxalatlösung, neutralisiert mit 1%iger Kalilauge gegen α-Dinitrophenol, gibt 5 ml genau 2 n Salzsäure dazu und füllt mit Wasser auf 100 ml auf. 1—10 ml dieser Lösung werden in 25 ml-Meßkolben mit je 10 ml Verdünnungslösung, 1 ml 1%iger Gelatinelösung und 1 ml Dimethylfluoronlösung versetzt, mit der Verdünnungslösung nahezu aufgefüllt, 5 min in siedendem Wasser erwärmt und dann 3 Std stehen gelassen. Nach Zugabe von 1 ml 3%igem Wasserstoffperoxyd füllt man mit Verdünnungslösung zur Marke auf, läßt 10 min stehen und photometriert bei 530 mμ. — *Bestimmung von Tantal in Zirkonium.* Man löst

1 g Probe in einer Platinschale in 1:2 verd. Flußsäure und verdampft zur Trockne. Den Rückstand löst man in 20 ml Säuremischung a, schüttelt im Scheidetrichter 2mal mit je etwa 10 ml Aceton und Isobutanol und gibt zur besseren Trennung 10 ml gesätt. Ammoniumsulfatlösung dazu, wäscht die organische Phase 2mal mit 15 ml der Waschflüssigkeit (4) und dampft in einer Platinschale mit 10 ml 5%iger Borsäurelösung und 1 ml konz. Schwefelsäure zunächst auf dem Wasserbad, dann auf dem Sandbad ein und erhitzt den Rückstand mit 0,5 g Kaliumpyrosulfat bis zum Klarwerden der Schmelze. Den Schmelzkuchen löst man in 5 ml 4%iger Ammoniumoxalatlösung, neutralisiert im 50 ml-Meßkolben mit 1 n Kalilauge bis zur blaßgelben Färbung von α-Dinitrophenol, gibt 2,5 ml genau 2 n Salzsäure dazu und füllt mit Wasser auf. Von dieser Lösung gibt man 10—20 ml in einen 25 ml-Meßkolben, versetzt mit 1 ml Gelatinelösung, 1 ml Dimethylfluoronlösung, Verdünnungslösung und verfährt weiter, wie bei der Aufnahme der Eichkurve beschrieben. — *Bestimmung von Tantal in Niob.* 0,2—1 g Niob (je nach Ta-Gehalt) werden in konz. Salpeter- und Flußsäure, die man tropfenweise zusetzt, gelöst. Nach dem Eindampfen zur Trockne auf dem Wasserbad löst man den Rückstand unter gelindem Erwärmen in 15 ml der Säuremischung a, extrahiert, wäscht und dampft ein wie oben, schließt auf und löst den Schmelzkuchen in 10 ml 40%iger Oxalsäurelösung. Man verdünnt mit Wasser und neutralisiert mit 1 n Kalilauge wie oben. Dazu gibt man 5 ml 2 n Salzsäure, verdünnt mit Wasser auf 100 ml, erhitzt auf 50—60° C, fällt mit 25—50 ml Dimethylfluoronlösung das Tantal aus und erhitzt noch schwach zur Bildung des Niederschlages. Nach 12 Std filtriert man ab und wäscht mit der Verdünnungslösung, der man etwas Dimethylfluoronlösung zugesetzt hat. Das Filter wird verascht, verglüht und anschließend mit 1 ml Flußsäure und wenigen Millilitern konz. Schwefelsäure behandelt, zur Trockne eingedampft und mit 0,5 g Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen. Dann wird in Ammoniumoxalatlösung gelöst und weiter verfahren wie oben beschrieben. — Die Methode gestattet bei einer Einwaage von 1 g noch 0,002% Tantal zu bestimmen.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 1283—1286 (1957) [Russisch]. W. Böhm

Die Carbidbestimmung in hochlegierten und in nichtrostenden Stählen durch Elektrolyse beschreibt M. M. Šapiro[1]. Es werden verschiedene Verfahren verglichen und folgender *Analysengang* vorgeschlagen. Über das obere Ende der Stahlprobe von 50 mm Länge und 10 mm ⌀ zieht man einen 10 mm langen Gummischlauch und poliert die Oberfläche des Metalls sorgfältig. Die Probe beizt man 2—3 min in dem gleichen Bad, in dem man nachher die Elektrolyse vornimmt. Die gebeizte Probe wird dann an einem Draht aufgehängt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und gewogen. Man berechnet die vom Gummi unbedeckte Oberfläche. Für die Elektrolyse nimmt man einen 4 l-Glaszylinder, als Kathode dient eine entsprechend der Glaswandkrümmung gebogene Kupferplatte. Der Elektrolyt enthält 15% NaCl und 2,5% Wein- oder Citronensäure (4 l auf jede Probe). Die Stromdichte soll 0,6—0,7 A/cm² betragen, die Dauer der Elektrolyse 30—45 min. In dieser Zeit werden 4—7 g Metall gelöst. Den Niederschlag der Carbide (bzw. Nitride) bringt man in ein Becherglas, wäscht elektrolytfrei und analysiert dann weiter nach bekannten chemischen Methoden. Die Einflüsse der Temperatur und des p_H-Wertes des Elektrolyten auf die Abscheidung der Carbide werden besprochen.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 1292—1294 (1957) [Russisch]. Zentr. wiss. Forsch. Inst. Schwarzmetalle. W. Böhm

Die Anreicherung von Cd, Pb und Bi bei der Analyse hitzebeständiger Nickel-Molybdän- und Nickel-Wolfram-Legierungen beschreiben A. K. Babko und P. V. Marčenko[1]. Die Beimengungen liegen in der Größenordnung von 10^{-3} bis 10^{-4}%

vor und werden als Sulfide gefällt. Bei Fällung in saurer Lösung (p_H 2—3) in Gegenwart von Weinsäure wird Quecksilbersulfid als Kollektor benutzt, in ammoniakalischer Lösung (p_H 10) in Gegenwart von Pyridin oder Thioacetamid dient als Kollektor das mitfallende Nickelsulfid. Es wird folgender *Analysengang* vorgeschlagen: 1—3 g *Mo—Ni-Legierung* werden in 20 ml eines Gemisches aus gleichen Teilen 1:1 verd. Salzsäure und Salpetersäure gelöst. *W-Ni-Legierungen* löst man in 1:1 verd. Salpetersäure unter Zugabe von je 5 g Wein- oder Phosphorsäure je 1 g Legierung, und zwar nimmt man bei späterer Fällung in saurer Lösung Weinsäure, für Fällung in ammoniakalischer Lösung Phosphorsäure. — Bei *Fällung in ammoniakalischer Lösung* kocht man die Lösung zur Entfernung der Stickstoffoxyde, verdünnt mit Wasser und gibt Ammoniak bis zum Erscheinen der blauen Farbe des Nickelammoniakates (p_H etwa 10) dazu. Man erhitzt die Lösung und versetzt entweder mit 0,1 g Thioacetamid oder mit 10 ml Pyridin und 20 ml gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser. Dann verschließt man den Kolben und läßt 1 Std zur Ausflockung des Niederschlages stehen. Anschließend filtriert man durch ein aschefreies Filter, das zuvor 5—7 Tage mit 1%iger ÄDTA-Lösung behandelt und dann sorgfältig mit bidest. Wasser gewaschen worden ist. Man wäscht bis zur vollständigen Entfernung des Nickels mit heißem Ammoniakwasser, verglüht Niederschlag und Filter bei 500—800° C und bestimmt die so erhaltenen Oxyde spektralanalytisch. — Zur Anreicherung von Cd, Pb und Bi aus W—Ni-Legierungen *in saurer Lösung* bringt man diese erst mit 10%iger, zum Schluß mit 1%iger Natronlauge auf p_H 2. Man fügt 1 ml 0,1%ige Sublimatlösung zu, erhitzt auf 70° C und leitet 20 min Schwefelwasserstoff ein. Sodann verfährt man weiter wie oben. — An die Reinheit der Reagentien werden große Anforderungen gestellt. Methoden zur Reinigung sind angegeben.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 1278—1283 (1957) [Russisch]. Inst. allg. anorg. Chemie Akad. Wiss. UdSSR. W. Böhm

Zur Uranbestimmung in Erzen, die nicht viel Cu oder Ni enthalten, behandeln S. Umemoto, M. Ishikawa und S. Watanabe[1] die Probe 3 Std lang mit Königswasser, filtrieren, fällen mit Ammoniak als Uranat, lösen den Niederschlag in wenigen Millilitern konz. Salpetersäure, dampfen auf dem Wasserbad zur Trockne ein, fügen zum Rückstand 0,15 ml konz. Salpetersäure und 5 ml einer Aluminiumnitratlösung, die 100 g $Al(NO_3)_3 \cdot 10H_2O$ in 100 ml Wasser enthält, und bringen die klare Lösung unter Nachspülen mit Wasser in einen 10 ml-Meßzylinder. Man spült das Becherglas noch einmal mit 1 ml Aluminiumnitratlösung nach und bringt diese Lösung ebenfalls in das Meßgefäß. Das Volumen soll jetzt 6 ml betragen. Man gibt 2 ml Essigester in den Meßzylinder, extrahiert das Uran, wäscht 1 ml des Extraktes mit 1 ml Aluminiumnitratlösung, tropft 0,05 ml des gewaschenen Extraktes auf ein Filterpapier, taucht das getrocknete Filter 20 sec in 2%ige Kaliumhexacyanoferrat(II)-lösung, wäscht das Filter 10 sec lang unter fließendem Wasser, trocknet im Dunkeln und mißt die Lichtabsorption von dem braunen Uranylhexacyanoferrat(II). Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt 10%.

[1] Jap. Analyst **7**, 228—231 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Balneol. Lab. Okayama Univ. und Atom. Fuel Corp. (Japan). Klaus Brodersen

Die Bestimmung von Uran, Thorium und Ionium im Meerschlamm gelingt nach einem von L. A. Kuz'mina[1] ausgearbeiteten Verfahren. Vor den endgültigen Bestimmungen werden in einem systematischen Trennungsgang die störenden Begleitstoffe entfernt. Das Verfahren ermöglicht die Bestimmung aller 3 Bestandteile (U, Th, Io) aus derselben Einwaage in Meeresschlammproben und kann angewendet werden bei einem Gehalt von $5 \cdot 10^{-5}$ bis $x \cdot 10^{-4}$% Thorium, wenn der Urangehalt $x \cdot 10^{-4}$% ist und bei einem Urangehalt von 70%, wenn der Gehalt an Ionium $x \cdot 10^{-4}$ (Uran-

äquivalent) beträgt. Die absoluten Fehler übersteigen nicht 10—15%. — Durch die vielfachen Operationen gelingt es, die gefährlichen β-Strahler zu entfernen, die die Bestimmung von Uran entstellen können: ThB (Pb), RaD (Pb), RaE (Bi); weitere β-Strahler sind zu kurzlebig, um die Ergebnisse zu trüben. Ti, Hf und Zr geben zwar mit Thoron eine ähnliche Färbung, kommen jedoch beim angegebenen Analysengang in den Fluoridabfall. Auch Ca, Al, Sulfate, Fluoride, Phosphate können die Färbung mit Thoron abschwächen, und werden deshalb möglichst weitgehend entfernt. — *Ausführung.* Die Trennungsoperationen bestehen in der Hauptsache aus folgendem. Man glüht 5 g getrockneten Schlamm, schließt dann mit der 6 bis 10 fachen Menge Na_2O_2 im Ni-Tiegel auf, laugt die Schmelze mit Wasser aus, filtriert, löst den Rückstand in Salzsäure und fällt 2 mal mit carbonatfreiem Ammoniak um (unter Zusatz von NH_4Cl). Man löst in Salzsäure, verdampft mit etwa 50—70 mg $CaCl_2$ (in Lösung) zur Trockne, behandelt nacheinander mit Flußsäure und Perchlorsäure, verdampft jedesmal zur Trockne, löst erneut in konz. Salzsäure, fällt wieder wie oben mit Ammoniak, 2 mal mit 25%iger Natronlauge alsdann nochmals mit Ammoniak. Zuletzt wird die salzsaure Lösung durch Ausschütteln mit Amylacetat aus salzsaurer Lösung von Eisen befreit, mit Salzsäure, sodann 2 mal mit Salpeter- und Salzsäure eingedampft und in letzterer gelöst. Jetzt sind alle störenden Beimengungen entfernt. Man bestimmt nun das *Thorium* nebst Isotopen photometrisch mit einer 0,1%igen Thoronlösung unter Verwendung von Vergleichslösungen (bei viel Th wird verdünnt), danach setzt man 1 ml konz. Salzsäure und 20 mg Eisenchlorid hinzu, fällt mit Ammoniak und bestimmt die β-Aktivität im Niederschlag, daraus den Urangehalt aus der Eichkurve. Den Niederschlag zerreibt man mit Aceton, verdampft und wägt die Aufschlämmung auf einer Scheibe; aus der gemessenen α-Aktivität wird der Gehalt an Ionium berechnet (nach Vergleich mit einem Uranmuster auf dünner Schicht). Für die Bestimmung des Urans wird eine Eichkurve angefertigt, zu welchem Zweck 100—500 μg radiochemisch reines Uran (im Gleichgewicht mit UX_1—UX_2) mit CO_2-freiem Ammoniak gefällt wird (als Trägerstoff dienen 2 mg $FeCl_3$), wonach man die β-Strahlungen mißt. Die radiochemische Reinheit der Th-Isotopen wird mit Indicatoren geprüft.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 100—106 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Akad. Wiss. UdSSR, Vernadsky-Inst., Moskau. A. v. Wilpert

Für die photometrische Bestimmung des Germaniums in Erzen, Kohlen und Industrieabfällen auf Grund der Reaktion mit *Phenylfluoron* (2,3,7-Trihydroxy-9-phenyl-6-fluoron) geben V. A. Nazarenko, N. V. Lebedeva und R. V. Ravickaja[1] genaue Arbeitsvorschriften, die den Aufschluß der Proben sowie die eigentliche Bestimmung des Germaniums umfassen. — *Aufschluß.* Kohlen, Koks (1 g) und Harze (1—2 g) werden mit einem Gemisch von 0,5 g CaO und 6 ml gesättigter Calciumnitratlösung (bzw. 1,5 g krist. Calciumnitrat) je 1—2 g Einwaage vermischt, dann zunächst auf 400—450° C, später auf 700—800° C verglüht, wonach die Zersetzung durch Zugabe von 5 ml Fluß- und 10 ml Phosphorsäure zu Ende geführt wird (bei Harzen genügt eine Zugabe von 3 ml 12 n Salzsäure). Oxydische und silicatische Erze (0,5—1,0 g) zersetzt man mit 5 ml Phosphorsäure (D 1,7), 10 ml 40%iger Flußsäure und 3—5 ml konz. Salpetersäure (gegebenenfalls werden noch 5 ml Flußsäure zugesetzt). Sulfide (0,5—1,0 g) werden mit 5 ml konz. Salpetersäure, danach mit je 5 ml Flußsäure und Phosphorsäure, Kohlenaschen (0,5 bis 1,0 g) mit 30 ml 0,5%iger Schwefelsäure, Abfälle mit Salpeter- und Phosphorsäure zersetzt. — *Zur Bestimmung des Germaniums* setzt man 75 ml 12 n Salzsäure zur erhaltenen Aufschlußlösung und extrahiert das $GeCl_4$ 2 mal mit je 20 ml Tetrachlorkohlenstoff. In Gegenwart von viel Sn oder Sb wird der Extrakt 4 mal mit 9 n Salzsäure ausgewaschen. Dann überführt man das $GeCl_4$ durch Schütteln mit 3 mal 6 ml Wasser aus dem CCl_4-Extrakt in die wäßrige Lösung, setzt 2 ml 12 n

Salzsäure, 1 ml 1%ige Gelatinelösung und 1,5 ml Phenylfluoronlösung (50 mg in 100 ml 96%igem Alkohol + 0,5 ml 6 n Salzsäure) hinzu, füllt zur Marke auf und photometriert bei 530 mμ. Die Eichkurve wird unter den gleichen Bedingungen mit Standardlösungen aufgezeichnet. Die meisten der Begleitelemente des Germaniums reagieren in 0.2—1,5 n Salzsäure nicht mit Phenylfluoron. Von größeren Mengen Sn, Sb und Mo kann man das Ge als $GeCl_4$ abdestillieren, jedoch ist die Extraktion mit CCl_4 bequemer und spezifischer, wie im einzelnen berichtet werden wird. Nach dem vorgeschlagenen Verfahren können noch 0,5 μg Ge je Gramm Probe, demnach $5 \cdot 10^{-5}$ % bestimmt werden.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 9—13 (1958) [Russisch]. Ukrainer Zweigstelle des Inst. für seltene Metalle. A. v. Wilpert

Eine neue Methode zur Bestimmung von sulfidischem Zinn in Erzen gründen L. V. Zverev und N. V. Petrova[1] auf die Tatsache, daß das als Sulfid vorliegende Zinn sich im Gegensatz zum Zinnoxyd leicht in Tetrachlorkohlenstoff halogenieren und durch Extraktion abtrennen läßt. — *Arbeitsweise.* Die Einwaage von 0,5—2 g des feingepulverten Erzes wird in einem trockenen Erlenmeyer-Kolben mit 25 ml Tetrachlorkohlenstoff und 10 ml Brom behandelt, dazu gibt man noch 1 g elementaren Schwefel. Der Kolben wird mit einem Uhrglas bedeckt und der Inhalt während 2,5 Std ohne zu erwärmen öfter durchgemischt. Danach filtriert man durch ein trockenes Filter und wäscht mit kleinen Portionen Tetrachlorkohlenstoff nach. Das Filtrat, dessen Volumen etwa 50 ml betragen soll, wird in einem Scheidetrichter 30 min lang mit der gleichen Menge 1:1 verd. Schwefelsäure extrahiert, und dann wird in der sauren Lösung das Zinn nach irgend einer üblichen Methode bestimmt. Im Rückstand kann neben dem säurelöslichen Oxyd auch noch der Gehalt an unlöslichem Oxyd (Kassiterit) bestimmt werden.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 1403—1405 (1957) [Russisch]. Allunions-Inst. mineral. Rohstoffe. W. Böhm

Molybdän in Thoriumoxydschlamm, Stahl und Uranylsulfatlösung bestimmen G. Goldstein, D. L. Manning und O. Menis[1] durch Extraktion mit α-Benzoinoxim aus salzsaurer Lösung und durch spektrophotometrische Messung als Quercetinkomplex. — *Arbeitsweise.* Von Thoriumoxyd löst man 0,5 g durch leichtes Kochen in 20 ml 1:1 verd. Salpetersäure unter Zusatz von 1—2 Tr. Flußsäure, kocht vorsichtig, fügt 3 ml Perchlorsäure hinzu, kocht ein, bis schwere weiße Nebel auftreten, und verdünnt mit Wasser auf 25 ml. Stahl (0,5 g) löst man in Königswasser, kocht ebenfalls mit 3 ml Perchlorsäure ein und verdünnt auf 50 ml. Ein 0,05—5 mg Mo enthaltendes Volumen dieser Analysenlösungen vermischt man mit 50 ml 5%iger Salzsäure, extrahiert 3mal mit je 15 ml 0,1%iger α-Benzoinoximlösung in Chloroform und einmal mit 20 ml reinem Chloroform, wäscht die vereinigten Extrakte mit 25 ml 5%iger Salzsäure und verdünnt mit Chloroform auf 100 ml. Sind darin 0,5 mg Mo oder mehr enthalten, so mischt man 1 ml (sonst 2 ml) mit 10 ml Äthanol und 3 ml 0,1%iger äthanolischer Quercetinlösung, verdünnt mit Chloroform auf 25 ml, wartet, bis eine etwa aufgetretene Trübung wieder verschwunden ist, und mißt die Absorption bei 420 mμ gegen eine mit denselben Reagentien, aber ohne Analysensubstanz angesetzte Vergleichslösung. Der günstigste Meßbereich liegt zwischen 0,12 und 1,8 μg Mo in 1 ml meßfertiger Lösung. Wolframate und in geringerem Maße auch Vanadate stören durch Erhöhung der Meßwerte. Diese Metalle kommen aber kaum in Gesellschaft von Thorium vor. Mäßige Mengen anderer Elemente (auch Phosphat und Fluorid) stören nicht. Der relative Fehler beträgt etwa 3%.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 539—542 (1958). Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA). F. Neumann

Eine Methode zur Schwefelbestimmung in verschiedenen Materialien durch Reduktion mit Zinkdampf gibt M. S. Kurčatov[1] an. Sie beruht auf der Überführung verschiedener Formen des Schwefels in Sulfat, Reduktion zum Sulfid, Austreibung des Schwefelwasserstoffs und jodometrischer Titration. Schwefel kann so in *Salzen, Schlacken, Erzen, Mineralien, Stählen und anderen Legierungen* bestimmt werden. — *Analysengang.* Die gut zerkleinerte, 3—5 mg S enthaltende Probe wird in einen kleinen Porzellantiegel eingewogen und mit einem gut passenden Deckel verschlossen. Wenn die Probe keine Polysulfide, kein Arsen, Antimon, Blei, Magnesium und keine größere Menge Phosphor enthält, gibt man 0,5 g Eschka-Mischung und 0,5—0,8 g Zinkgranalien dazu, vermischt gut und überschichtet mit Eschka-Mischung. Dann bedeckt man den Tiegel und erhitzt auf 920—950° C, bis keine Zinkdämpfe mehr auftreten. — Bei Gegenwart von Polysulfiden, As, Sb, Pb oder elementarem Schwefel mischt man die Probe vorher mit 0,5 g Zinkstaub und einigen Kristallen $SnCl_2$ und verfährt wie oben. Den erkalteten Tiegelinhalt bringt man in die Destillationsapparatur, in der man mit Salzsäure den Schwefelwasserstoff in Freiheit setzt und mit CO_2 in 2 Waschflaschen mit je 20 ml 5%iger Cadmiumacetatlösung in 25%iger Essigsäure übertreibt. Die jodometrische Titration des erhaltenen Cadmiumsulfids erfolgt in bekannter Art. Eine Bestimmung dauert ungefähr 1,5 Std.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 1294—1296 (1957) [Russisch]. Chem. Inst. Bulgar. Akad. Wiss. W. Böhm

Verfahren zur Bestimmung von Sulfatbeimengungen in löslichen Phosphaten. G. V. Zavarov[1] gibt mehrere Varianten an zur Sulfatbestimmung in technischen Phosphaten. 1. Will man das Sulfat gravimetrisch bestimmen und die Phosphorsäure nicht vorher abscheiden, so trägt man der Tatsache Rechnung, daß die Analysenergebnisse auch vom Sulfatgehalt der Phosphatprobe abhängen. Die Einwaage ist also dem Sulfatgehalt anzupassen. Bei einem Gehalt von 0,1—0,5, 0,5—3, 3—10, 10—20% SO_4^{2-} wägt man 10, 3, 1 bzw. 0,5 g ein, die man in 200 ml Wasser löst, mit Salzsäure gegen Methylorange neutralisiert und mit weiteren 8 ml konz. Salzsäure versetzt. Man fällt in der Siedehitze tropfenweise mit 10 ml 5%iger Bariumchloridlösung, hält noch 1 Std im Sieden und filtriert am nächsten Tage. Die Beleganalysen fallen befriedigend aus. — Will man die Phosphorsäure vorher abscheiden, so empfiehlt sich die Fällung als $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, da das überschüssige Mg nicht mit dem $BaSO_4$ mitfällt. Allerdings wird mit dem Mg-Niederschlag eine ziemlich erhebliche Menge SO_4^{2-} mit abgeschieden und die Papierfilter (mit dem $BaSO_4$-Niederschlag) halten geringe Mengen Mg zurück. Um die Menge des mit dem Magnesium mitfallenden SO_4^{2-} möglichst zu vermindern, ist es wesentlich, PO_4^{3-} nicht mit $MgCl_2$ allein, sondern mit dem Gemisch $MgCl_2$ + NH_4Cl zu fällen. Es sind 3 Varianten ausgearbeitet worden: 1. Man setzt zu der etwa 1 g P_2O_5 enthaltenden Lösung 5 ml gesätt. NH_4Cl-Lösung und 10 ml 25%iges Ammoniak, verdünnt auf 150 ml und fällt tropfenweise mit 0,7 m $MgCl_2$-Lösung. Man filtriert sofort, wäscht mit 2%igem Ammoniak, verwirft den Niederschlag, neutralisiert das Filtrat, setzt 1 ml Salzsäure (1,19) je 100 ml Lösung hinzu, fällt heiß mit 20 ml 10%iger $BaCl_2$-Lösung, hält 1 Std im Sieden und filtriert nach 2 Std (bei $< 0{,}1\%$ SO_4^{2-} erst am nächsten Tage). 2. Man fällt das $MgNH_4PO_4$ wie oben, löst es auf und fällt es noch einmal. In den vereinigten Filtraten wird dann $BaSO_4$ abgeschieden. Dieses Verfahren empfiehlt sich für Sulfatmengen von über 0,1% und ist genauer als das erste. 3. Will man Sulfat noch genauer bestimmen, so fügt man zur Lösung der Einwaage 5 ml gesätt. Ammoniumchloridlösung und 10 ml konz. Ammoniak und fällt bei Siedehitze mit 25 ml 0,7 n $MgCl_2$ + 10 ml gesätt. NH_4Cl-Lösung. — Man kann die Bestimmung durch Titration der Sulfate beschleunigen, indem man das Sulfat nach der Arbeits-

weise von G. V. Zavarov[2] maßanalytisch bestimmt. Nach dem Fällen des $MgNH_4PO_4$ füllt man zur Marke (250 ml) auf, filtriert, verwirft die ersten 50 ml, dampft weitere 50 ml auf die Hälfte ein (um das überschüssige Ammoniak zu entfernen und die Bildung von zuviel Ammoniumsalzen zu unterbinden). Man kühlt ab, setzt 5 Tr. 0,2%ige Alizarinlösung, 2 ml $BaSO_4$-Suspension[2], 15 ml Aceton und tropfenweise Essigsäure zu bis zum Übergang von Rosa nach Gelb (fast rein). Dann fügt man noch 1 ml Essigsäure im Überschuß hinzu (Citronengelbfärbung) und titriert langsam mit titrierter $BaCl_2$-Lösung bis zur Rosafärbung.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 153—156 (1958) [Russisch]. Chem. Fabr. Černorečensk. — [2] Zavodskaja Laborat. **23**, 541 (1957); vgl. diese Z. **160**, 46 (1958).
A. v. Wilpert

Die Bestimmung von Fluor in Kryolith mit Ionenaustauschern beschreibt Š. K. Ašratova[1]. Die Kryolithlösung (0,1—0,12 g in 500 ml) in der sich Na^+, Al^{3+} und F^- befinden, wird zur Bestimmung der Fluorionenkonzentration durch einen Kationenaustauscher filtriert, in welchem die Na- und Al-Ionen durch H^+ ausgetauscht werden. Im Filtrat wird die H^+-Konzentration acidimetrisch mit Natronlauge bestimmt. Als Material für die Säule werden Methacrylharze verwendet, die gegen 0,1—0,5 n HF genügend resistent sind. Verschiedene Glassorten werden auf ihre Eignung als Gefäßmaterial für die Chromatographiersäule untersucht. Die Analyse dauert 2—2,5 Std. Nach den mitgeteilten Analysen beträgt der relative Fehler bei der Bestimmung von 54% F maximal $\pm$ 0,48%. — *Ausführung.* Man löst 0,1—0,12 g der Probe (reiner Kryolith) unter Erwärmen in 300 bis 350 ml Wasser und füllt nach dem Erkalten auf 500 ml auf. 100 ml dieser Lösung werden auf die Säule aus Methacrylharz (45 × 1,2 cm) aufgegeben, die zu $^2/_3$ der Höhe mit dem Kationit KU-2 in der H-Form gefüllt ist. Die Durchflußgeschwindigkeit soll 1,2 ml/min betragen. Man wäscht auf der Säule 7—8mal mit je 8—10 ml Wasser, wobei die Durchflußgeschwindigkeit auf 2—2,5 ml/min erhöht werden kann. Filtrat und Waschwässer werden in einem innen mit Paraffin überzogenen Gefäß aufgefangen und mit 0,1 n Natronlauge gegen Phenolrot als Indicator titriert.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 1064—1065 (1957) [Russisch]. Allunions wiss. Forsch.-Inst. f. Glasind.
W. Böhm

Calcium und Magnesium in Eisenerzen bestimmt O. V. Dacenko[1] unter Verwendung eines Kationenaustauschers. Eisen und Aluminium werden komplex gebunden und vom Kationit nicht adsorbiert, Ca^{++} und Mg^{++} werden zurückgehalten, ausgewaschen und komplexometrisch titriert. — *Analysengang.* 0,5 g feingepulvertes Erz durchfeuchtet man in einem 100 ml-Becherglas mit einigen Tropfen Wasser, versetzt mit 15 ml konz. Salzsäure, bedeckt mit einem Uhrglas und erhitzt bis zur Lösung. Dann dampft man bis zur Sirupdicke ein, verdünnt mit heißer, verdünnter Salzsäure (1:4) auf etwa 30 ml, rührt gut durch und filtriert vom unlöslichen Rückstand. Das Filter wäscht man 2—3mal mit angesäuertem Wasser. Das Filtrat wird auf 2—3 ml eingedampft, mit Wasser auf ungefähr 30 ml verdünnt und mit 20 ml 20%iger Citronensäurelösung versetzt. Dann gibt man unter Rühren tropfenweise konz. Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion (Geruch) zu. Die Lösung läßt man nun durch die Säule mit dem Kationiten SBS in NH_4-Form mit einer Geschwindigkeit von 5 ml/min laufen und wäscht 3—4mal mit dest. Wasser nach. Filtrat und Waschwässer werden verworfen. Die Säule wird dann mit 100 ml 1:4 verd. Salzsäure behandelt und 3—4mal mit Wasser nachgewaschen; die Lösungen werden in einem 300 ml-Meßkolben vereinigt. Man neutralisiert mit Ammoniak gegen Methylorange, füllt auf und mischt gut durch. Davon werden je 100 ml in 2 Titrierkolben abgenommen. In den einen gibt man zur Bestimmung

von Calcium 50 ml Wasser, 15 ml 20%ige Natronlauge und 0,2 g Murexidindicator (0,4 g Murexid mit 40 g NaCl verrieben) und titriert langsam unter Rühren mit 0,1 n ÄDTA-Lösung bis zum Umschlag von Rosa nach Violett. In den anderen Kolben gibt man Ammoniakpuffer, 7—8 Tr. Eriochromschwarz T-Lösung und titriert langsam unter starkem Rühren mit 0,1 n ÄDTA-Lösung bis zum Umschlag von Hellrot nach Blau. Bei Anwesenheit von Mangan gibt man vor der Titration 10 Tr. 1%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung zu.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 1296—1298 (1957) [Russisch]. Metallurg. Inst. Dneprodzeržinsk. W. Böhm

Um Zink in Eisenerzen bei Gegenwart von Kobalt zu bestimmen, löst Y. Umezaki[1] die Probe in Salzsäure, dampft nach der Entfernung der Kieselsäure zur Trockne ein, nimmt mit 5 ml 2 n Salzsäure auf und gibt diese Lösung durch den Anionenaustauscher Dowex-1X8. Die Säule wird mit 2 n Salzsäure gewaschen, bis 80 ml Eluat vorliegen, welche das gesamte Kobalt und das meiste Eisen enthalten. Dann wird mit 0,5 n Salpetersäure gewaschen, bis wieder 80 ml Eluat vorhanden sind, in welchen sich das gesamte Zink und nur noch Spuren von Eisen befinden. Diese Lösung wird mit Natronlauge neutralisiert, mit 6 ml 4 n Salzsäure und 10 ml Pyridin (1:1) versetzt, wobei das Eisen ausfällt. Die Flüssigkeit wird auf 100 ml verdünnt und in der überstehenden klaren Lösung wird das Zink polarographisch bestimmt. Das Verfahren ist für Zinkgehalte $< 1\%$ geeignet.

[1] Jap. Analyst **7**, 37—42 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Resources Research Inst. (Japan). G. Denk

m-Nitrobenzoesäure in Elektrolyten der Zinnregenerierung bestimmen N. N. Lapin und A. T. Sljusarev[1], indem sie in alkalischer Lösung mit überschüssigem Stannit zu Hydrazobenzol-m-dicarbonsäure reduzieren, und den unverbrauchten Rest an Sn^{II} jodometrisch feststellen. — *Analysengang.* In einen mit Wasserstoff gefüllten Erlenmeyer-Schliffkolben gibt man 10 ml 2 n Natronlauge, 1 oder 2 ml der Probenlösung und 15 ml 0,1 n Zinn(II)-chloridlösung. Dann erhitzt man die Lösung unter Wasserstoff 15 min im siedenden Wasserbad, kühlt schnell ab, versetzt mit 20 ml 2 n Salzsäure, verdünnt mit Wasser auf 100 ml und titriert mit Jodlösung in Gegenwart von Stärke. In einem Blindversuch wird die Zinn(II)-chloridlösung unter den gleichen Bedingungen titriert. Das Äquivalentgewicht von m-Nitrobenzoesäure beträgt $^1/_5$ des Molekulargewichtes. Der mittlere Fehler liegt bei etwa 2%.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 1430—1432 (1957) [Russisch]. Metallurg. Inst. Ždanov. W. Böhm

Bestimmung von Thiosulfat und Rhodanid in Sulfidierungsbädern. F. K. Baev, R. I. Frenkel' und Z. I. Storoženko[1] titrieren Thiosulfat nach Entfernung von Sulfid, Polysulfid und freiem Schwefel mit $ZnSO_4$ jodometrisch[2], Rhodanid nach Überführung in Bromcyan ebenfalls jodometrisch[3]. — *Analysengang. Bestimmung von Thiosulfat.* In einem 200 ml-Meßkolben gibt man zu 10 ml 15%iger $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$-Lösung etwa 2 g der Probe, füllt mit Wasser auf, schüttelt gut durch, läßt den Niederschlag 2—3 min absetzen und filtriert. 20 ml des Filtrates werden mit 1—1,5 ml 1%iger Stärkelösung versetzt und mit 0,04 n Jodlösung titriert. — *Rhodanidbestimmung.* Etwa 2 g der Einwaage werden in einem 200 ml-Meßkolben in Wasser gelöst. Nach dem Auffüllen nimmt man 20 ml in einen Erlenmeyer-Schliffkolben ab, versetzt mit 5 ml 10%iger Phosphorsäure und gibt unter Rühren Bromwasser in kleinen Portionen bis zur beständigen Gelbfärbung zu. Die Färbung darf innerhalb $^1/_2$ min nicht verschwinden. Nach 1—2 min setzt man tropfenweise

gesättigte wäßrige Phenollösung zu, so daß die Gelbfärbung nicht vollständig verschwindet (gewöhnlich 1,5—2,5 ml), verschließt den Kolben, läßt 10—15 min stehen, versetzt dann mit 5 ml 30%iger Kaliumjodidlösung und läßt wiederum 15—20 min stehen. Anschließend wird wie üblich mit 0,05 n Natriumthiosulfatlösung titriert.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 1428—1429 (1957) [Russisch]. Univ. Rostov und „Rostsel'maš"-Werk. — [2] Kurtenacker, A., u. R. Wollak: Z. anorg. Chem. **161**, 201 (1927); vgl. diese Z. **74**, 132 (1928). — [3] Schulek, E.: diese Z. **62**, 337 (1923).

W. Böhm

Zur Bestimmung von Natriumsilicofluorid in Verchromungsbädern haben S. Musha und T. Higashino[1] eine photometrische Methode ausgearbeitet, bei der man ohne Abtrennung der Chromsäure arbeiten kann. — *Ausführung.* Man bringt den p_H-Wert der Untersuchungslösung zunächst mit Natronlauge auf 3, versetzt mit einer Monochloressigsäurepufferlösung vom p_H-Wert 2,8, gibt etwas Eisen- oder Natriumsalicylat als Indicator, sowie Emasol 1130 (Kao-Soap Co.) zu und titriert mit eingestellter Thoriumnitratlösung photometrisch mit einem Interferenzfilter von 510 oder von 545 mμ. Es lassen sich 2,6—12 mg Na_2SiF_6/50 ml mit einer Genauigkeit von ± 2% in 20 min bestimmen.

[1] Jap. Analyst **7**, 156—162 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Coll. Engng., Univ. Osaka Pref. (Japan).

Klaus Brodersen

Über Versuche zur radiometrischen Bestimmung von Kalium im Boden berichten M. Górski und S. Moskal[1]. Zur Messung gelangt das radioaktive Isotop ^{40}K, das in natürlichem Kalium in stets gleichbleibendem Verhältnis vorhanden ist. Die Radioaktivität der meisten Böden ist wegen ihres Gehaltes an Uran und Thorium höher als dem Kaliumgehalt entspricht. Die radiometrische Bestimmung des Kaliums setzt also die Kenntnis des Uran- und Thoriumgehaltes voraus. In sandigen und carbonatischen Böden (die frei von U und Th sind) stimmen aber die radiometrisch erhaltenen Kaliumwerte mit den flammenphotometrisch und nach der Perchloratmethode erhaltenen Zahlen überein. — *Ausführung der Messungen.* Ein Zähler aus Glas (Typ I-C 10, 10 cm lang, 16 mm ∅, mit Graphit umhüllt) wird mit zylindrischen Briketts ummantelt. Die Briketts werden hydraulisch gepreßt, wiegen 200 g, bestehen wegen längerer Lebensdauer aus 2 Teilen zu je 5,5 cm Länge, der äußere ∅ beträgt 40 mm, in den inneren von 20 mm wird der Zähler eingeführt; und das Brikett wird von einem Bleischutz umgeben. Die erhaltene Impulszahl wird mit der einer Bodenprobe verglichen, die mit bestimmten Mengen Kalisalz versetzt worden ist. Zu diesem Zweck werden für verschiedene Standardböden Vergleichskurven aufgestellt, die linear sind. Eine 1%ige Erhöhung der K-Menge führte zu einer Impulszunahme von 10 min. Im allgemeinen genügt bei einem K-Gehalt des Bodens von etwa 2,5% eine Meßzeit von 40 min, doch ergeben längere Meßzeiten bessere Werte. Die erhaltenen Werte werden mit denen nach der Perchloratmethode und den flammenphotometrischen verglichen.

[1] Roczn. Nauk Roln., Ser. A, **76**, 405—412 (1957)[Polnisch]. (Mit russ. u. engl. Zus.fass.) Inst. f. landwirtsch. Chem. SGGW u. landw. Werkstatt f. Isotope PAN (Polen).

O. Pollak v. Emhofen

Über die Verfahren zur Bestimmung der anorganischen Bestandteile in Brennstoffen und Brennstoffaschen wurden vom Arbeitsausschuß „Feste Brennstoffe" Normenvorschläge ausgearbeitet, worüber W. Radmacher und W. Schmitz[1] berichten. — Als Asche wird der Rückstand definiert, der beim Erhitzen auf 775° ± 25° C an der Luft verbleibt. — Die einzelnen Bestandteile werden nach bekannten, meist klassischen Methoden bestimmt. 1 g der Asche wird mit Na_2CO_3—K_2CO_3

aufgeschlossen, die Kieselsäure durch Eindampfen mit Salzsäure abgeschieden und mit Schwefelsäure-Flußsäure abgeraucht (Schiedsverfahren). Beim Betriebsverfahren wird kolloidal gelöstes SiO_2 rascher durch eine Gelatinelösung ausgefällt; die Werte sind allerdings um etwa 0,5% niedriger. In einem Teil des Filtrats werden nach Phosphatzusatz Aluminium und Titan mit $(NH_4)_2S_2O_3$ als Phosphate gefällt. Titan wird in Abzug gebracht. Dazu schließt man den geglühten Phosphatniederschlag mit $K_2S_2O_7$ auf und bestimmt Titan nach Zusatz von Wasserstoffperoxyd photometrisch. In einem anderen Teil des Filtrats von der Kieselsäure werden Eisen und Aluminium mit Ammoniak gefällt. Der Rücktsand wird in Salzsäure gelöst und das Eisen mit $TiCl_3$-Lösung titriert. Das aus dem Filtrat dieser Fällung mit Ammoniumoxalat niedergeschlagene Calcium wird in Schwefelsäure gelöst und mit Permanganat titriert. Der Calciumgehalt kann auch durch Titration mit ÄDTA-Lösung ermittelt werden. Magnesium wird als NH_4MgPO_4 im Filtrat des Calciums gefällt oder ebenfalls mit ÄDTA bestimmt. Zur flammenphotometrischen Bestimmung von Na_2O und K_2O wird die Asche (0,1 g) mit Schwefelsäure-Flußsäure abgeraucht und in Salzsäure gelöst. P_2O_5 wird photometrisch mit Ammoniummolybdat unter Zusatz eines organischen Reduktionsmittels (Monomethyl-p-aminophenolsulfat) gemessen. Die sehr eingehenden Arbeitsvorschriften sind im Original und in den Normblättern DIN 51729 Blatt 1—8 enthalten.

[1] Brennstoff-Chem. **39**, 164—172 (1958). Ruhrkohlen-Beratung GmbH. Essen.
G. Denk

Zur massenspektrometrischen Analyse der Olefine in Benzinen schlagen L. Mikkelsen, R. L. Hopkins und D. Y. Yee[1] vor, das Benzin mit Phenylschwefelchlorid zu behandeln, um die Olefine und Codaprodukte (Cycloolefine, Diolefine und Acetylene) zu entfernen. Man geht folgendermaßen vor: Zuerst wird von der Substanz ein Massenspektrum aufgenommen; dann werden etwa 0,5 ml Substanz in einem Reagensgläschen, auf 0° C gekühlt, langsam tropfenweise mit Phenylschwefelchlorid in geringem Überschuß (Farbe!) versetzt. Das überschüssige Reagens wird durch Schütteln mit Quecksilber entfernt, der gebildete Niederschlag abzentrifugiert. Von der überstehenden Flüssigkeit wird ein 2. Massenspektrum aufgenommen. Durch Vergleich der beiden Massenspektren kann man die olefinischen Verbindungen bestimmen. Die Auswertung und Berechnung der Gruppenanalyse geschieht in der üblichen Weise. Um Verluste zu vermeiden, sollten die Benzine von Pentanen befreit sein. Das Analysenverfahren wurde an verschiedenen Benzinen und synthetischen Mischungen überprüft. Die Standardabweichung (für 10 Analysen derselben Probe) liegt bei 0,2.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 317—321 (1958). Petroleum Experim. Station, Bureau of Mines, Bartlesville, Okla. (USA).
J. Rasch

Zur Analyse höhermolekularer, besonders ungesättigter Verbindungen bis C_{21}, wie z. B. von Olefinen, Cycloolefinen und anderen ungesätt. Verbindungen in Propylen-Polymeren und Aromaten bis Molekulargewicht 300 (Indane, Thiophene, Indene, Phenanthrene u. a.) in vorgetrennten Gasölfraktionen empfiehlt H. E. Lumpkin[1], die Ionisierungsspannung von normal 50—70 eV soweit herabzusetzen, daß das Ionisierungspotential der gesätt. Verbindungen um 0,1—0,2 eV unterschritten wird, wobei die Ionisierungsspannungen dann in der Größenordnung von 10 eV liegen. Bei so niedrigen Spannungen sind die erzeugten Elektronen nicht mehr monoenergetisch. Auch die Ziehspannung darf 3 V nicht übersteigen, damit die Peaks nicht zu sehr verwaschen. Man erhält so jedoch nur die Parent- und keine Peaks von Molbruchstücken, was die Aufklärung der Spektrogramme sehr erleichtert. Bei der Gruppenanalyse von Aromaten müssen die Substanzen vorgetrennt werden, damit nicht mehr als 7 Komponenten in einer Probe enthalten

sind. Sonst besteht die Gefahr, daß sich Peaks verschiedener Gruppen gleichen Molgewichts überdecken. Schwierigkeiten bereitet die Beschaffung genügend reiner Eichsubstanzen, auf die schwer verzichtet werden kann, da die Kalibrierungen stark schwanken. Die erzielten Ergebnisse sind recht befriedigend, auch die Übereinstimmung der Werte von gleichen Analysensubstanzen, in verschiedenen Massenspektrometern gewonnen, ist gut.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 321—325 (1958). Humble Oil Refining Co., Baytown, Tex. (USA). J. Rasch

Ein massenspektrometrisches Analysenverfahren zur direkten Bestimmung des Isoparaffingehaltes in olefinfreien Benzinen beschreiben W. C. Ferguson und H. E. Howard[1]. Die Verff. haben dazu eine Reihe von Isoparaffinen von C_6 bis C_{11} mit einem Consolidated Massenspektrometer Typ 21-103 C durchgemessen und daraus für jede C-Zahl eine durchschnittliche Isoparaffin — Empfindlichkeit und ein Isoparaffin-Paraffin-Empfindlichkeitsverhältnis berechnet. Zusammen mit einer normalen Kohlenwasserstoffanalyse vom m/e 26 bis 170 läßt sich damit bei einem Rechenaufwand von etwa $^1/_2$ Std der Isoparaffingehalt der Probe mit $\pm$ 10% Fehler errechnen. Wegen des meßtechnischen Vorgehens und der einzelnen Rechenschritte, die ausführlich beschrieben sind, sei auf die Originalarbeit verwiesen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 314—317 (1958). Union Oil Co., Brea, Calif. (USA). J. Rasch

Den Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen in Rohbenzol und Benzolfraktionen bestimmt S. G. Faingold[1] durch Polymerisation mit konz. Schwefelsäure und anschließender Rektifikation. Dabei wird gleichzeitig das Thiophen beseitigt. — *Arbeitsweise.* 50 ml Rohbenzol werden aus einer Bürette in einen 100 ml-Engler-Kolben gefüllt. Dazu gibt man 10% an 92—92,5%iger Schwefelsäure und schüttelt die Mischung 15 min durch. Danach destilliert man das Benzol in die Bürette zurück und mißt das Volumen. Die Destillation setzt man solange fort, bis weiße Nebel erscheinen oder die Temperatur stark abfällt. Eine Sulfurierung des Benzols findet unter diesen Bedingungen nicht statt.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 1425—1426 (1957) [Russisch]. Koks-Chemisches Werk Jasinov (UdSSR). W. Böhm

Für die Bestimmung des Benzolgehaltes von Toluol konstruierten F. Martin, J. Courteix und S. Vertalier[1] einen Destillierapparat, der auf Grund der beobachteten Siedepunkte noch die Feststellung von 1% Benzol in Toluol gestattet, sowie einen Apparat zur Durchführung der Gas-Flüssigkeitschromatographie, mit dem noch 0,1% Benzol sowie andere Beimengungen, wie Aceton oder Methylcyclohexan in Toluol feststellbar sind (Skizzen der Apparate und experimentelle Angaben im Original).

[1] Bull. Soc. chim. France **1958**, 494—496. Soc. Usines Chim. Rhône-Poulenc (Frankreich). K. Söllner

Über eine verbesserte Methode zur direkten Bestimmung von freiem Tocopherol in kleinen Mengen in Ölsaaten berichten A. S. Sethi und A. R. S. Kartha[1]. Sie haben den Einfluß des Fettes auf die Bestimmung von Tocopherol nach Emmerie und Engel studiert, da nach H. Kaunitz und J. J. Beaver[2] Fette die Entwicklung des Farbtons bei dieser Bestimmung etwas unterdrücken können. Nach den Feststellungen der Verff. sind für diese Hemmwirkung nicht, wie früher angenommen, die ungesätt. Fettsäuren, sondern ihre Peroxyde verantwortlich, wobei der Einfluß auf die Färbung unterschiedlich ist, je nachdem ob Eisen(III)-chlorid

oder Dipyridyl zuletzt zugesetzt wird. Die Peroxyde oxydieren das gebildete Eisen(II)-chlorid bzw. den gebildeten Fe^{II}-Komplex und täuschen damit einen geringeren Tocopherolgehalt vor. Auf diesen Erfahrungen fußend, schlagen die Verff. zur Extraktion des Fettes aus Samen mit geringem Tocopherolgehalt folgende *Arbeitsweise* vor: 0,2—0,3 g der frischen Samen werden mit 2 g wasserfreiem Natriumsulfat und 2—3 g Glaspulver in einem Mörser verrieben. Diese Mischung wird in einen kleinen Glaspercolator übergeführt, wobei sie auf eine 0,6 cm dicke Schicht von wasserfreiem Natriumsulfat mit etwas Watte darunter gebracht wird. Man zieht mit 30—35 ml sorgfältig gereinigtem Äther aus. Das Percolat wird in einen Scheidetrichter übergeführt, zuerst mit Wasser, dann mit verd. Kalilauge und darauf mit Wasser wieder neutral gewaschen. Die Ätherlösung wird über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, der Äther entfernt und der Rückstand gewogen. Das Öl wird in einer Mischung aus sorgfältig gereinigtem Benzol und Alkohol (2:1) gelöst, so daß 1 ml 20 mg enthält. 2 ml dieser Lösung werden für jede Bestimmung verwendet.

[1] Indian J. agric. Sci. **27**, 49—72 (1957). Indian Agricult. Res. Inst., New Delhi (Indien). — [2] J. biol. Chemistry **156**, 653 (1944). L. Acker

Der Nachweis von Zusätzen halbtrocknender Öle in Olivenöl nach der Tetrabromidmethode von J. Vizern und L. Guillot[1] beruht nach neueren Untersuchungen derselben Verff.[2] auf der Schwerlöslichkeit des 10 Br-Atome enthaltenden Bromierungsproduktes des Glycerin-monoölsäure-dilinolsäureesters in Petroläther. Dieses Triglycerid kommt beispielsweise in Erdnuß- und Sojabohnenöl, nicht dagegen in unverfälschtem Olivenöl vor, gleichgültig, wie hoch dessen Jodzahl liegt. Freie Fettsäuren stören erst, wenn ihr Gehalt 70% übersteigt, was aber bei reinem Olivenöl, auch wenn es aus Trestern stammt, nicht vorkommt. Die Methode ist daher in allen praktisch möglichen Fällen zuverlässig.

[1] Ann. Falsificat. Fraudes, Juni 1939. — [2] Chim. analytique **40**, 118—119 (1958). F. Neumann

Bei der Bestimmung der mineralischen Verunreinigungen von Gelatine und Leim durch Veraschen treten häufig sehr starke Schwankungen auf. A. Clavier und J. Pouradier[1] haben daher diesen Vorgang einem eingehenden Studium unterzogen. Als wesentlichste Fehlerquellen wurden festgestellt: 1. Das starke Aufblähen der Masse, oft auf das 10fache, bei Temperaturen zwischen 200° und 500° C. 2. Das Glühen bis zum konstanten Gewicht, was z. B. bei 650° C 15 Tage in Anspruch nimmt. 3. Die wieder eintretende Gewichtszunahme beim Abkühlen. — Als *Arbeitsverfahren*, bei dem nur Fehler von 1—2% auftreten, wird vorgeschlagen: 10 g der Probe erhitzt man in einem Porzellantiegel von 10 cm Durchmesser im Laufe von 5 Std auf 850° C und hält diese Temperatur mindestens 1 Std ein. Dabei hinterbleiben an anorganischen Verbindungen: CaO, $CaSO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$, MgO, $MgSO_4$, $Mg_3(PO_4)_2$, Fe_2O_3 und SiO_2. Den Tiegel läßt man im Exsiccator über 200 g CaO abkühlen, das nach 6—7maligem Gebrauch durch Erhitzen auf 850° C regeneriert werden muß.

[1] Chim. analytique **40**, 114—117 (1958). Soc. Kodak-Pathé (Frankreich). G. Denk

Über die Bestimmung kleiner Mengen von Kupfer (0—15 ppm) in Gelatine, die für photographische Emulsionen verwendet wird, haben G. Russell und P. J. Hart[1] vergleichende Untersuchungen angestellt. Von den 6 geprüften Bestimmungsmöglichkeiten, nämlich mit 2,2′-Dichinolyl, Biscyclohexanon-oxalyldihydrazon, Neocuproin und Zinkdibenzyldithiocarbaminat durch Polarographie empfehlen

sie die erste Methode. Die mit Kupfer(I) entstehende Komplexverbindung wird mit Isoamylalkohol gelöst und die Kupferkonzentration dann colorimetrisch gemessen. Ähnlich gute Ergebnisse werden mit Neocuproin erhalten. Dabei wird der entstehende Kupfer(I)-komplex ebenfalls mit Isoamylalkohol extrahiert. — *Ausführung.* 2 g der Gelatine erhitzt man mit 10 ml konz. Salpetersäure bis kräftig braune Dämpfe entweichen, fügt dann 2 ml konz. Schwefelsäure hinzu und erhitzt so lange weiter, bis keine nitrosen Gase mehr entwickelt werden. Die Lösung versetzt man mit 4 ml 72%iger Perchlorsäure, erhitzt wieder, bis sie ganz oder fast farblos geworden ist und hält dann noch weitere 3—4 Std diese Temperatur ein. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 10 ml Wasser, kocht einige Minuten, kühlt wieder ab, fügt 2 ml 50%ige Weinsäurelösung und 2 ml 15%ige Hydroxylammoniumchloridlösung hinzu und stellt mit 30%iger Natronlauge p_H 4—7 ein (Indicatorpapier). Man verdünnt auf 50 ml, stellt die Lösung 10 min in ein Wasserbad von 25 ± 0,5° C, gibt 10 ml einer 25° C warmen, 0,02%igen Lösung von 2,2′-Dichinolyl in Isoamylalkohol hinzu, schüttelt 3 min und mißt die Extinktion mit Ilford-Filter 625. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve. — Bei der *Bestimmung mit Neocuproin* (2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin) versetzt man die Probelösung mit 2 ml Weinsäurelösung, stellt etwa p_H 5 ein, gibt 10 ml Pufferlösung (57 g Natriumacetat + 17 ml Eisessig im Liter; p_H 5), 3 ml Neocuproinlösung (75 mg in 100 ml Pufferlösung; kühl aufbewahrt) und 50 mg feste Ascorbinsäure hinzu, verdünnt auf 50 ml und stellt die Lösung 10 min in einen Thermostaten von 25 ± 0,5° C. Dann extrahiert man mit 10 ml 25° C warmem Isoamylalkohol und mißt in der Lösung die Lichtabsorption mit Ilford-Filter 622.

[1] Analyst **83**, 202—207 (1958). Ilford Ltd., Brentwood, Essex (England).

G. Denk

Mikrobestimmung von Silicium in Pflanzen. R. J. Volk und R. L. Weintraub[1] modifizieren die Molybdänblaumethode zur Bestimmung von 0,1—10% Silicium in Pflanzen, wobei eine Probe von 25 mg ausreicht. Phosphorsäuremengen wie sie in Pflanzen vorkommen stören die Analyse nicht. — *Arbeitsweise.* Man wägt 25 mg oder weniger bei 70° C getrocknetes Pflanzenmaterial in einen Platintiegel ein. Ein zweiter Tiegel geht ohne Pflanzenmaterial durch den Analysengang. Man gibt 6 Tr. 36 n Schwefelsäure in beide Tiegel und raucht auf einer Heizplatte ab. Dann wird vorsichtig verascht, der Asche werden etwa 0,4 g Soda zugesetzt. Man schmelzt 20 min bei hoher Temperatur, läßt erkalten und gibt den Tiegel in einen Polyäthylenbecher, welcher 30 ml redest. Wasser und 3 ml 3 n Salzsäure enthält. Zur Lösung der Schmelze wird der Becher in einem Wasserbad von etwa 100° C erhitzt, der Tiegel gespült, die Lösung auf etwa 30 ml konzentriert und in eine 50 ml-Polyäthylenflasche übergeführt. Wenn das Pflanzenmaterial viel Mangan enthält (kenntlich an der blaugrünen Färbung der Schmelze), fällt es beim Lösen der Schmelze aus und die Lösung muß in den Meßkolben filtriert werden, wodurch jedoch keine Verluste an Silicium entstehen. Vor dem Auffüllen auf 50 ml wird die Lösung mit 0,1 n Natronlauge und 0,1 n Salzsäure gegen Phenolphthalein neutralisiert. Zur Anfärbung gibt man 1—20 ml der Lösung, die 10—50 µg Silicium enthalten sollen, in eine 50 ml-Polyäthylenflasche, verdünnt auf 20 ml, fügt 3 ml Molybdänreagens hinzu und mischt durch Rühren. Nach genau 10 min werden 15 ml Reduktionsreagens hinzugegeben, und es wird auf 50 ml verdünnt. Nach 3 Std wird in einer 1 cm-Schicht bei 810 mµ die Absorption gemessen. — Zur *Herstellung des Molybdänreagenses* werden 20 g Ammoniummolybdattetrahydrat in Wasser, welches 60 ml 12 n Salzsäure enthält, zu 1 l gelöst. Das Reduktionsreagens enthält 100 ml Metollösung (10 g p-Methylaminosulfat und 6 g Natriumsulfit in 500 ml), 60 ml 10%ige Oxalsäurelösung, 120 ml 9 n Schwefelsäure und 20 ml Wasser. — Mit dieser Methode sind über 800 Proben von einzelnen Reis-

blättern untersucht worden. Die Übereinstimmung der Parallelen ist gut. Mit 12 Platintiegeln schafft eine Person 60—72 Analysen in der Woche.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1011—1014 (1958). Chem. Corps Biol. Warfare Lab. Fort Detrik, Frederik, Md. (USA). W. Grütz

Zur Bestimmung kleiner Mengen von Germanium in Pflanzensubstanz beschreiben H. Kick und H. Arent[1] einen verhältnismäßig kurzen Analysengang. Das Germanium wird ohne Destillation aus der Asche mit Tetrachlorkohlenstoff unter Zusatz von Salzsäure durch Schütteln im Scheidetrichter extrahiert. Fremdionen stören die Bestimmung nicht. — *Arbeitsweise.* 0,1—0,3 g Pflanzensubstanz werden mit 0,4—0,5 g Calciumoxyd vermischt, mit 1,2—1,5 g Calciumoxyd überschichtet, 1 Std bei 480° C vorverascht, $^1/_2$ Std bei 800° C verascht und nach dem Erkalten als Asche in einen 500 ml-Scheidetrichter übergeführt, in welchen man 40 ml Tetrachlorkohlenstoff und danach 30 ml 9 n Salzsäure vorsichtig zugibt. Man schüttelt nun $2^1/_2$ min (starke Wärmentwicklung! Deshalb wird der Scheidetrichter in ein eigens konstruiertes Gestell eingespannt), kühlt $2^1/_2$ min in Wasser und läßt den Tetrachlorkohlenstoff in einen 100 ml-Scheidetrichter ab. Dort wird mit 10 ml Wasser $2^1/_2$ min ausgeschüttelt. 1—5 ml der wäßrigen Phase werden in einem 20 ml-Reagensglas mit 2 ml 0,5%iger Gelatinelösung und 6 ml Farbreagenslösung versetzt und mit Wasser aufgefüllt. (Das Farbreagens, eine Phenylfluoronlösung, wird nach W. A. Schneider jr. und E. B. Sandell[2] hergestellt.) Nach 30 min wird bei 10 oder 20 mm Schichtdicke und 509 mμ gegen einen Blindwert gemessen und der Germaniumgehalt an einer Eichkurve abgelesen.

[1] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **81**, 153—157 (1958). Agricult.-Chem. Inst., Univ. Bonn. — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 263; vgl. diese Z. **144**, 362 (1955). W. Grütz

Das Molekulargewicht von Ligninpräparaten (*Fichtenäthanol-*, *Ahornhydrol-* und *Kiefernalkalilignin* vom technischen Sulfataufschluß) bestimmen S. K. Gross, K. Sarkanen und C. Schuerch[1] vergleichsweise nach einer isopiestischen und zwei kryoskopischen Methoden. Am besten geeignet zu sein scheint die Messung der Gefrierpunktserniedrigung mit Äthylencarbonat als Lösungsmittel, weil dieses sich durch fraktionierte Kristallisation und Vakuumdestillation leicht reinigen läßt und nicht hygroskopisch ist, so daß man mit einfachen Geräten auskommt, vor allem aber weil die Ergebnisse praktisch unabhängig von der Konzentration sind. Offenbar findet in Äthylencarbonat keine Assoziation statt. Hierin sind ihm Dioxan bei der kryoskopischen und Tetrahydrofuran bei der isopiestischen Methode grundsätzlich unterlegen; selbst bei Extrapolation auf die Konzentration Null kommt man bei ihnen nicht ganz auf die niedrigen Werte, die man mit Äthylencarbonat erhält. Nachteilig ist es außerdem, daß die letzten störenden Feuchtigkeitsspuren aus Dioxan und Tetrahydrofuran schwierig zu entfernen bzw. fernzuhalten sind, wozu umständliche Apparaturen und zeitraubende Operationen nötig sind. Bei der isopiestischen Methode kommt noch die langsame Gleichgewichtseinstellung hinzu, welche wenigstens 4 Tage dauert. Wegen der geringen Anfälligkeit gegen Störungen ergibt Äthylencarbonat verhältnismäßig gut reproduzierbare Werte.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 518—521 (1958). College Forestry Univ. Syracuse, N. Y. (USA). F. Neumann

Zur photocolorimetrischen Bestimmung von Kieselsäure als Silicomolybdänblau in hydrolysierenden und nicht hydrolysierenden Äthylsilicaten empfiehlt E. I. Fogel'son[1] folgende *Arbeitsweise.* Etwa 0,1 g (6—7 Tr.) der Probe mit 5 ml Salzsäure (D 1.19) versetzt läßt man bis zum Erscheinen des Niederschlages stehen, versetzt mit 20 ml 20%iger Alkalilauge und rührt um, bis man eine vollkommen

klare Lösung erhält. Die Lauge muß frisch hergestellt sein oder in einer paraffinierten Flasche aufbewahrt worden sein. Man gießt die Lösung in ein kleines Becherglas mit 35 ml 1:8 verd. Schwefelsäure und füllt dann in einem 250 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke auf. Eine Abnahme von 25 ml wird in einem zweiten 250 ml-Meßkolben mit 20 ml 1:8 verd. Schwefelsäure versetzt und mit Wasser aufgefüllt. Von dieser Lösung nimmt man 3mal 10 ml ab und gibt sie in drei 100 ml-Meßkolben; einer davon dient als Blindprobe. In alle Kolben gibt man 40 ml Wasser, zu zweien je 5 ml 5%ige wäßrige Ammoniummolybdatlösung. Nach 3 min versetzt man mit je 10 ml 3%iger Ammoniumoxalatlösung und dann langsam mit 5 ml einer 5%igen Lösung von Mohrschem Salz, die 20 ml konz. Schwefelsäure im Liter enthält, schüttelt um und füllt mit Wasser auf. In den Kolben für die Blindprobe gibt man alle genannten Reagentien außer Ammoniummolybdat. Dann wird in 20 mm-Küvetten hinter Rotfilter photometriert. Der mittlere Fehler beträgt $\pm$ 0,5% SiO_2. Eine Analyse dauert etwa 20 min.

[1] Zavodskaja Laborat **23**, 1427 (1957) [Russisch]. Lichačev-Automobilwerk Moskau. W. Böhm

---

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Über Ionenaustauscher und ihre Verwendung in Pharmazie und Medizin berichtet G. Naumann[1]. Es werden Fragen der Synthese und Struktur verschiedener Kunstharze, ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften, der Anwendungsmethodik sowie der einzelnen Einsatzgebiete besprochen. Neben der präparativen Anwendung und dem medizinischen Einsatz bilden auch Analyse und Chromatographie ein weites Feld, Ionenaustauscher als Hilfsmittel im Laboratorium zu verwenden. Erwähnt wird die Bestimmung von Salzen schwacher organischer Basen und Säuren, die Trennung racemischer Gemische in ihre optischen Antipoden, die Trennung von Aldehyden und Ketonen sowie verschiedener Ketone, die Trennung chemisch verwandter organischer Säuren und die Aufspaltung schwer löslicher Salze.

[1] Pharmazie **13**, 139—144 (1958). VEB Farbenfabrik Wolfen. K. Machner

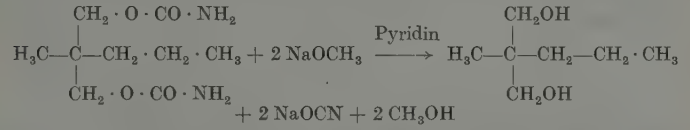
Bei der Bestimmung von *Monosacchariden* erzielt man nach einer zweiten Mitteilung von G. Naumann[1] bei Verwendung eines stark basischen Anionenaustauschers in der Boratform gute Trenneffekte, weil die auf dem Harz gebildeten Boratkomplexe der einzelnen Monosaccharide infolge ihrer verschiedenen Säurestärke mit Hilfe von Borsäure-Borat-Pufferlösungen verschiedenen p_H-Wertes einzeln eluiert werden können. Nach der Trennung erfolgt die quantitative Bestimmung spektralanalytisch mittels Farbtestes in Form der Orcin- bzw. Anthronverbindungen. — Auch bei der Auftrennung der *Aminosäuren aus Eiweißhydrolysaten* werden Ionenaustauscher mit Erfolg verwertet. — Die analytische Bestimmung des *Chinins* kann an schwach sauren Kationenaustauschern erfolgen. Für die Trennung der einzelnen *Chinaalkaloide* werden Sulfonsäureharze empfohlen. Die Trennung von *Morphin und Codein* ist mit stark basischen Harzen möglich. Mittels Kationenaustauschern können schrittweise *Codein, Papaverin, Thebain* und *Narcotin* eluiert werden. — Bei der Bestimmung der *Sulfonamide* werden nach Säurehydrolyse die Amine an einen H-Austauscher adsorbiert und im Ablauf die Sulfanilsäure potentiometrisch titriert. Auch *Lokalanaesthetica* und *Atebrin* lassen sich mit Hilfe von Ionenaustauschern bestimmen. Bei galenischen Präparaten lassen sich auf die gleiche Weise die einzelnen Komponenten quantitativ erfassen. — Auch für die toxikologische Analyse wird die Verwendung von Ionenaustauschern empfohlen. — Die Arbeit enthält 140 Literaturzitate.

[1] Pharmazie **13**, 186—195 (1958). B. Rossmann

In einer 3. Mitteilung berichtet G. NAUMANN[1] zusammenfassend über die *Verwendung von Ionenaustauschern in der Harnanalyse und bei der Untersuchung anderer physiologischer Flüssigkeiten.* So ist die Bestimmung von Ammoniak und dessen Trennung von Kreatinin unter Zuhilfenahme von Silicataustauschern durchführbar. Für den gleichen Zweck können Carboxylaustauscher vom Typ des Wofatit CP 300 verwendet werden, welche auf analoge Weise die Ermittlung des Harnstoffgehaltes von Urin nach dessen Hydrolyse mittels Urease ermöglichen. Die Bestimmung von Natrium läßt sich mit Hilfe von Kationenaustauschern, die der Gesamtbasen unter Verwendung von jodatbeladenen Anionenaustauschern durchführen. Von speziellen Harnanalysen werden genannt: der Nachweis von Ribulose und L-Xylose sowie von Aminosäuren und anderen Ampholyten und die Bestimmung von Morphin in Harn. Andere Verfahren auf Kunstharzbasis gestatten die Ermittlung von Metallspuren, insbesondere von Kupfer, Blei, Zink und Kobalt sowie wichtiger Inhaltsstoffe des Serums wie Histamin, Aminosäuren und Proteine. Die Arbeit enthält, ohne experimentelle Angaben zu bringen, die Literaturzitate aller angeführten Untersuchungen.

[1] Pharmazie **13**, 289—294 (1958). K. SÖLLNER

Meprobamat(I) ist, wie O. CERRI und A. SPIALTINI[1] feststellen, einfach nachzuweisen und genau maßanalytisch und gravimetrisch zu bestimmen, wobei Verunreinigungen durch 2-Methyl-2-n-propyl-1,3-propandiol und Biuret nicht stören. Die neue Methode, die der amerikanischen Vorschrift[2] gegenüber Vorteile bietet, beruht auf der Reaktion von I mit Na-methylat in wasserfreiem Medium



Entweder titriert man den Methylatüberschuß zurück oder wägt das ausgeschiedene Cyanat ab. — *Den Nachweis* erbringt man durch Umsetzen von etwa 500 mg I, in Äthanol gelöst, mit einer gesättigten Xanthydrollösung in Alkohol-Essigsäure (1:1). Durch Kratzen der Becherglaswandungen entsteht ein weißer Niederschlag, der getrocknet bei 183° C schmilzt ($C_{35}H_{34}O_6N_2$). — *Titration.* Man löst etwa 250 mg I in 10 ml Pyridin im 250 ml-Meßkolben und fügt 25 ml 0,1 n Na-methylatlösung in Benzol-Methanol zu. Sofern sich die Lösung von unlöslichem Biuret trübt, muß filtriert werden. In gleicher Weise bereitet man eine Lösung ohne I vor. Beide Proben kocht man 1 Std lang an Rückflußkühlern, die mit Calciumchloridröhrchen versehen sind. Man titriert mit 0,1 n Benzoesäure in Benzol gegen Thymolblau zurück. Die Differenz der für beide Proben verbrauchten Milliliter Na-methylat multipliziert man mit 0,01091 und erhält I g. Die Na-methylatlösung stellt man durch Auflösen von 2,4 g metallischem Natrium in 100 ml wasserfreiem Methanol unter Eiskühlung her. Nach Beendigung der Reaktion fügt man noch 50 ml Methanol und 850 ml wasserfreies Benzol zu. Etwaige Trübungen bringt man durch Zusatz von etwas Methanol zum Verschwinden. Den Titer der Lösung kontrolliert man mit Benzoesäure gegen Thymolblau. — *Zur gravimetrischen Bestimmung* löst man die Probe mit etwa 250 mg I in 10 ml Pyridin in einem Schliffkolben, kocht nach Zugabe von 25 ml 0,1 n Na-methylat 1 Std am Rückflußkühler (Calciumchloridrohr) und filtriert den Niederschlag von Natriumcyanat nach dem Auskühlen durch einen G 3-Glassintertiegel. Nach Waschen mit absolutem Alkohol und Trocknen wägt man aus. Faktor 1,679.

[1] Boll. chim. farmac. **97**, 259—261 (1958). Ist. Sieroterapico „S. Belfanti" Milano (Italien). — [2] Drug Standards **25**, 88 (1957). H. FREYTAG

Zur colorimetrischen Bestimmung von Meprobamat (I) in biologischen Flüssigkeiten benutzen B. J. Ludwig und A. J. Hoffman[1] die Reaktion mit Furfurol. — *Ausführung.* Man schüttelt 2 ml Blutserum oder Urin 2mal mit je 5 ml Äther aus, löst den durch Eindampfen der vereinigten Ätherextrakte erhaltenen Rückstand in 4 ml Wasser und 1 ml 2%iger Urease-Suspension, erwärmt die Lösung 45 min lang auf 45°C, kühlt auf Raumtemperatur ab und setzt 0,5 ml einer wäßrigen Lösung von 20 g Phosphorwolframsäure und 3 ml Schwefelsäure in 100 ml zu. Nach dem Zentrifugieren gießt man die blanke Flüssigkeit vom Sediment ab, filtriert sie durch ein Whatman-Filter Nr. 41 H und wäscht dieses mit 1 ml Phosphatpuffer vom p_H-Wert 7,4 nach. Dann schüttelt man das Filtrat mit 6 ml Äthyläther durch, zentrifugiert, entnimmt 4 ml der Ätherphase, verdampft diese in einem 15 ml-Zentrifugenglas zur Trockne, versetzt den Eindampfrückstand mit 3 ml Benzol und verdampft auch dieses im Vakuum bei 90°C im Ölbad. Den Verdampfungsrückstand nimmt man unter 10 min langem Erwärmen des verschlossenen Glases auf 75—80°C in 0,1 ml Eisessig auf, kühlt, versetzt mit 2 ml Antimontrichloridlösung (siehe unten) und dann mit 0,05 ml Furfurol. Nach genau 30 min langem Stehen ermittelt man die Lichtabsorption des Ansatzes bei 570 mμ in einer 1 cm-Küvette und vergleicht die Extinktion mit der einer analog behandelten Lösung von 50 μg Mp in 2 ml Wasser. Mengen von 10 -100 μg Mp in 2,15 ml Lösung entsprechen dem Beer-Lambert Gesetz. — *Antimontrichloridlösung.* Man löst 20 g $SbCl_3$ in mit Wasser ausgeschütteltem und über wasserfreiem Natriumcarbonat getrocknetem Chloroform zu 100 ml.

[1] Arch. Biochem. Biophysics **72**, 234—235 (1957). Wallace Lab., Div. Carter Prod., Inc., New Brunswick, N. J. (USA). K. Söllner

Ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Amylocain (A) haben J. Deltombe und G. Leboutte[1] ausgearbeitet. — *Arbeitsweise.* Man bringt in graduierte Gläser Lösungen, die zwischen 0 und 7,5 mg A enthalten, ergänzt mit Wasser auf ein Volumen von 10 ml, fügt 25 ml Chloroform und 10 Tr. 20%ige Natronlauge zu, verschließt mit Gummistopfen und schüttelt 15 min lang. Dann beschickt man Zentrifugengläser mit je 1 ml Reagenslösung (4 g Kaliumrhodanid + 1 g Kobaltnitrat in Wasser zu 20 ml), 0,20 g Weinsäure und 10 ml der A-haltigen $CHCl_3$-Ausschüttelungen und schüttelt 5 min lang, wobei sich die organische Phase blau färbt. Nach Zusatz von 5 g wasserfreiem Natriumsulfat schüttelt man wieder durch, zentrifugiert und filtriert schließlich die $CHCl_3$-Lösung in Spezialgläser 19.105 für das Coleman-Colorimeter, in denen die optische Dichte bei 630 mμ gemessen wird. Die Extinktion ist proportional der vorhandenen Menge A (Tabelle im Original). Das Verfahren ist auch für pharmazeutische Zubereitungen brauchbar, die Procain enthalten, da dessen Verbindung mit Kobaltrhodanid nicht in Chloroform löslich ist.

[1] J. Pharmac. Belgique, N. S. **13**, 38—43 (1958). K. Söllner

Hypnotica auf Papierchromatogrammen können nach H. Tsukamoto und M. Yoshimura[1] mit Hilfe folgender Sprühreagentien nachgewiesen und unterschieden werden. *Silbernitrat-Reagens* gibt gefärbte Flecken mit *Barbituraten, Thiobarbituraten und Bromacylharnstoffen.* Mit *Kupferkomplexreagens* entstehen Färbungen bei Anwesenheit von Substanzen mit den Atomgruppierungen $-\overset{|}{N}-CO-\overset{|}{N}-$, $-\overset{|}{N}-CS-\overset{|}{N}-$ und $-\overset{|}{N}-\overset{|}{C}=N-$, sie können von *Bromacylharnstoffen* unterschieden werden. *Kupferpyridinkomplexreagens* schließlich reagiert unter Farbstoff-

bildung mit Stoffen, die leicht enolisierbare =CO- oder =CS-Gruppen enthalten. Die Nachweisgrenzen liegen zwischen 5 und 15 μg.

[1] J. pharmac. Soc. Japan 78, 27—29 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Med. Fac., Univ. Kyushu und Pharmac. Fac., Univ. Nagasaki (Japan).
K. Söllner

Die colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen von Chlorhexidin [1,6-Di(N'-p-chlorphenylbiguanidid-N-5)hexan] in pharmazeutischen Zubereitungen beschreibt A. Holbrook[1]. *Reagentien. Alkalische Natriumhypobromitlösung.* Man löst 10 g Natriumhydroxyd in 400 ml Wasser, fügt unter Rühren in kleinen Anteilen 5,5 ml Brom zu und füllt mit Wasser auf 500 ml auf. Die Titerbestimmung erfolgt jodometrisch. 10 ml Lösung mit 25 ml Wasser versetzt man mit 2 g jodatfreiem Kaliumjodid und 10 ml Eisessig und titriert das freigewordene Jod mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung mit Stärke als Indicator. — *Cetrimidlösung.* Man löst 20 g Cetrimid in 80 ml warmem Wasser und verdünnt nach dem Erkalten auf 100 ml. — *Bestimmung.* Man verdünnt eine etwa 1,5 mg Chlorhexidin enthaltende Lösung mit Wasser auf 80 ml, fügt 5,0 ml Cetrimidlösung und, falls die Lösung sauer reagiert, 1 n Natronlauge bis zur lackmusalkalischen Reaktion zu, versetzt mit weiteren 0,5 ml Natronlauge, dann nach gutem Mischen mit 1,0 ml Isopropanol und bringt den Ansatz in ein Wasserbad von 20 $\pm$ 2° C. Wenn diese Temperatur erreicht ist, fügt man 2,0 ml NaOBr-Lösung zu, ergänzt mit Wasser auf 100 ml und bestimmt nach 25 min langem Stehen im Wasserbad die optische Dichte der Reaktionslösung bei 480 mμ in 1 cm-Küvetten gegen einen Blindansatz der Reagentien. Eine Standard-Extinktionskurve stellt man durch analoge Behandlung von 2 bis 10 ml einer Lösung her, die 0,3 mg Chlorhexidinacetat/ml enthält. — *Analyse von Cremes und Salben.* Man bringt eine etwa 30 mg Chlorhexidin entsprechende Menge des Präparates mit Hilfe von 20 ml Wasser in einen Scheidetrichter, gibt 10 ml 1 n Salzsäure zu, schüttelt 3mal mit je 25 ml Chloroform aus und wäscht die vereinigten Chloroformauszüge 2mal mit je 10 ml Wasser. Die vereinigten wäßrig-sauren Lösungen verdünnt man auf 100 ml und führt die Bestimmung mit 5 ml dieser Verdünnung durch. — *Analyse von Pastillen.* Die 5 mg Chlorhexidin entsprechende gepulverte Pastillenmasse überführt man mit 20 ml Wasser in einen Scheidetrichter, gibt 10 ml 3 n Natronlauge zu, schüttelt 3mal mit je 25 ml Äther aus und entzieht den Ätherextrakten das Chlorhexidin mit 3mal 25 ml 0,1 n Salzsäure. Nach dem Auffüllen der Auszüge mit Wasser auf 100 ml verwendet man 25 ml für die Bestimmung.

[1] J. Pharmacy Pharmacol. 10, 370—374 (1958). Imp. Chem. Ind. Ltd., Pharmac. Div., Manchester (England).
K. Söllner

Eine qualitative Reaktion auf m-Aminophenol und p-Aminosalicylsäure mit Nitrosoindandion (NID) als Reagens beschreiben G. Ja. Vanag und E. Ja. Lukevic[1]. Man löst 2—3 mg m-Aminophenol in 5 ml Eisessig, setzt einige Milligramm (NID) hinzu, kocht 1 min und kühlt dann in kaltem Wasser. An der auftretenden grünen Fluorescenz kann man m-Aminophenol noch bei einer Verdünnung von 1 : 40000 nachweisen. Da auch p-Aminosalicylsäure beim Erhitzen leicht unter CO_2-Ausscheidung in m-Aminophenol übergeht, ist dieselbe Reaktion auch zum Nachweis von p-Aminosalicylsäure bis zu einer Verdünnung von 1 : 28000 geeignet, man muß nur etwas länger (etwa 10 min) erhitzen. o- und p-Aminophenol geben die Reaktion nicht, jedoch stören sehr große Mengen dieser Isomeren die Fluorescenz, die auch in Lösungen von Alkohol, Äther, Benzol, Dioxan, verd. Essigsäure und Eisessig mit Essigsäureanhydridgehalt nicht erscheint. — Das Reagens NID wird leicht aus 8 g Indandion in 300 ml Alkalilösung, 4 g $NaNO_2$ und Abkühlen mit Eis

sowie tropfenweisen Zusatz von Salzsäure in 87%iger Ausbeute gewonnen, oder durch Eingießen der alkalischen Indandionlösung in verd. Schwefelsäure und Umkristallisieren aus Eisessig in kleinen Mengen hergestellt.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 253—254 (1958) [Russisch] (Mit engl. Zus.fass.) Lettische Univ., Riga. A. v. WILPERT

Über die fluorescenzmikroskopische Identifizierung der Sulfonamide Sulfadiazin (A), Sulfamerazin (B), Sulfadimidin (C) und Sulfisomidin (D) berichtet I. TSCHUDI-STEINER[1]. — *Arbeitsweise.* Man versetzt auf einem Objektträger einige Kriställchen eines der genannten Sulfonamide, gegebenenfalls nach Auflösen in 1 Tr. Natronlauge, mit je 1 Tr. folgender 5%iger Reagenslösungen: 1. p-Dimethylaminobenzaldehyd in einem Gemisch aus 95%igem Alkohol, Wasser und 25%iger Salzsäure (1:2:3). 2. p-Dimethylaminobenzaldehyd in Wasser—25%iger Salzsäure (1:1). 3. p-Oxybenzaldehyd, gelöst wie 1. 4. Salicylaldehyd gelöst wie 1. 5. Anisaldehyd, in 95%igem Alkohol—Wasser—25%iger Salzsäure (1:1:1). Nach dem Mischen der Tropfen bedeckt man mit einem Deckglas und beobachtet unter dem Fluorescenzmikroskop. Es bilden sich Schiffsche Basen in Form charakteristischer kleiner Kristalle, die folgende Fluorescenz zeigen: A, mit 3 intensiv hellblau; mit 5 prächtig gelbgrün. B, mit 2 leuchtend ziegelrot; mit 4 intensiv hellgelb in Form bikonvexer Linsen; mit 5 intensiv gelbgrün. C, mit 1 prachtvoll gelb, in Bündeln angeordnete Nadeln. D, mit 3 intensiv blaugrün in Drusen.

[1] Pharmac. Acta Helvetiae **33**, 105—113 (1958). Pharmaz. Anstalt, Univ. Basel (Schweiz). K. SÖLLNER

Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Sulfathioharnstoff (Badional) beschreiben E. ZÖLLNER und G. VASTAGH[1]. — *Verfahren.* Man wägt in einen 200 ml-Meßkolben etwa 0,1 g Badional (B) genau ein, gibt 10 ml Wasser und 3 g Natriumhydrogencarbonat zu, versetzt dann in 3 Anteilen mit insgesamt 1 ml Acetanhydrid, wobei man nach jedem Zusatz das Aufhören des Schäumens abwartet. Die nunmehr entstandene klare Lösung verdünnt man nach 10 min mit Wasser bis zur Marke und pipettiert von der Verdünnung 3—5 ml in einen 50 ml-Meßkolben. Nach Zusatz von Wasser bis zu 10 ml versetzt man mit 3 ml 10%iger Salzsäure und daraufhin tropfenweise mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung bis zur $^1/_2$ min bestehenbleibenden Rosafärbung. Dann versetzt man den Inhalt des Kolbens mit 5 ml 15%iger Salzsäure, erhitzt 1 Std lang auf dem Wasserbad, kühlt und füllt bis zur Marke mit Wasser auf. 5 ml dieser Lösung versetzt man in einem 100 ml-Meßkolben mit 1,2 ml 10%iger Salzsäure, kühlt in Eis, gibt dann 5 ml frisch bereitete 0,5%ige Natriumnitritlösung zu, läßt weitere 5 min im Eis stehen, versetzt mit 1 g Harnstoff zur Zerstörung des überschüssigen Nitrites und läßt 15 min lang unter häufigem Umschwenken stehen. Nach Beendigung der Gasentwicklung gibt man 1 ml frisch bereitete 0,5%ige Thymollösung in 10%iger Natronlauge sowie 5 ml 10%ige Natronlauge zu, füllt nach 10 min mit Wasser bis zur Marke auf und ermittelt im Pulfrich-Photometer mit Filter S 42 und d = 2 cm die Extinktion gegen einen Blindansatz der Reagentien. Der Extinktionswert mit 0,4762 multipliziert ergibt die Menge B in 100 ml der letzten Verdünnung in Mikrogramm.

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **97**, 219—223 (1958). Staatl. Inst. Hygiene, Budapest (Ungarn). K. SÖLLNER

Über analytische Eigenschaften von Promazin (I) und Chlorpromazin (II) sowie über deren Trennung durch Elektrophorese berichten A. CALÒ, A. MARIANI und O. MARIANI-MARELLI[1]. Beide Substanzen zeigen in ihrer Form sehr ähnliche

UV-Absorptionskurven (siehe Original), das Absorptionsmaximum von I liegt bei 252 mμ, das von II bei 254 mμ. Deutlich unterscheiden sich I und II jedoch, wenn man sie nach einem von Verff. früher beschriebenen Verfahren[2] der Oxydation mit Jodsäure in phosphorsaurem Milieu unterwirft. I ergibt hierbei eine verhältnismäßig schwache Rosafärbung mit einem Absorptionsmaximum bei 515mμ, II färbt sich bei gleicher Behandlung stark rotviolett und absorbiert maximal bei 526 mμ. Diese Farbreaktionen lassen sich für die colorimetrische Bestimmung beider Phenothiazine auswerten (Diagramme im Original). Führt man nach der in der zitierten Arbeit beschriebenen Technik die Elektrophorese beider Substanzen durch, so zeigt II eine wesentlich größere Wanderungsgeschwindigkeit, wodurch die Trennung von I und II ermöglicht wird (ohne experimentelle Angaben).

[1] Pharmac. Acta Helvetiae **33**, 126—131 (1958). Istituto Superiore di Sanità, Rom (Italien). — [2] Svensk farmac. Tidskr. **1956**, 842. K. Söllner

Eine verbesserte Raymond-Reaktion auf Herzglykoside teilt K. Repke[1] mit. Die Empfindlichkeit beträgt jetzt etwa $5 \cdot 10^{-10}$ Mol jeder Verbindung in 2,0 ml Lösung. Es ist weitaus die empfindlichste Reaktion. Man führt die Reaktion mit einer 0,5—5,0%igen Lösung von Dinitrobenzol in gereinigtem Pyridin durch, der man auf je 2 ml 0,1 ml 0,05 n Natronlauge zusetzt. Man arbeitet bei 25° C, wobei die maximale Farbentwicklung nach folgenden Zeiten in Minuten erreicht wird: *Digitoxin* 15, *Gitoxin* 0,7, *Digoxin* 10, *Allo-Cymarin* 10, *Iso-Strophanthidin* 60, *Diginin* 15. Nach Ablauf dieser Zeiten unterbricht man die Reaktion durch Zufügen von 0,05 ml pyridinischer 0,2 m Borsäurelösung auf 2 ml Ansatz und ermittelt die optische Dichte der Farblösungen. Die Absorptionsmaxima liegen zwischen 560 und 580 mμ, wobei man molare Extinktionskoeffizienten in den Größenordnungen von 20000—37000 erhält. Eine ausführliche Veröffentlichung befindet sich im Druck.

[1] Naturwissenschaften **45**, 212—213 (1958). Inst. Med. u. Biol. Akad. Wiss. Berlin. K. Söllner

Digitoxinbestimmung in Tabletten. W. A. Mannell, A. Lavallee, R. A. Carioto und M. G. Allmark[1] vergleichen die Pigeon-Methode in der USP XIV., die auch die offizielle Methode Canadas ist, mit der neuen Methode der USP XV. Diese entspricht im Prinzip dem Verfahren von D. Banes[2]. Die Probe wird in Formamid gelöst und an einer Silicagelsäule chromatographiert. Das Digitoxin wird mit 190 ml Benzol—Chloroform (3 + 1) eluiert und im Eluat mit dem alkalischen Pikrinreagens colorimetrisch bestimmt. Verff. verfolgen die Elution papierchromatographisch und stellen fest, daß erst mit 270 ml Lösungsmittel das Digitoxin quantitativ erfaßt wird. Die ersten 25 ml werden verworfen, der Rest zur colorimetrischen Bestimmung zu 250 ml aufgefüllt. In einem zweiten Eluat von 100 ml Chloroform können Gitoxin und andere Herzglykoside isoliert werden. — Bei 18 untersuchten Präparaten werden mit der USP XIV-Methode durchweg höhere Werte erhalten, so daß nach dieser Methode nur 4, nach der Methode des USP XV. jedoch 11 Proben den Anforderungen nicht entsprechen.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **45**, 98—101 (1956). — [2] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **43**, 580 (1954); vgl. diese **Z. 147**, 440 (1955).

Margot Zimmermann

Die azotometrische Bestimmung von Antipyrin nach Iwasaki führen M. Yamagishi, M. Yokoo und S. Inoue[1] nach folgenden beiden *Verfahren* durch: 1. Man überführt Antipyrin durch Einwirkung einer bekannten Menge salpetriger Säure in Nitrosoantipyrin und ermittelt das nicht umgesetzte Nitrit azotometrisch. 2. Man läßt Antipyrin mit salpetriger Säure reagieren, reduziert das hierbei

entstandene Nitrosoantipyrin mit Zinkstaub und Salzsäure zur Aminoverbindung und bestimmt diese mit Hilfe der Diazomethode ebenfalls azotometrisch. Der Fehler beträgt bei beiden Verfahren $\pm$ 1%.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **78**, 87—90 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Takeda Pharmac. Ind., Ltd. (Japan). K. Söllner

Bestimmung der Ribonucleinsäure nach der Orcinmethode. T. F. Slater[1] führte Versuche über die durch Saccharose bewirkten Störungen durch, die sich in einer Farbänderung der Orcinreaktion äußern. Zur Verminderung der Fehler erwies es sich als vorteilhaft, die Extinktion sowohl bei 520 mμ als auch bei 670 mμ zu messen. Der Gehalt an Ribonucleinsäure ergibt sich dann zu $3110 \cdot (E_{670}—E_{520})/11{,}92$ μg im Endvolumen von 6,3 ml. Der Bestimmungsfehler, der vorher 30—70% ausmachte, konnte durch diese Korrektur auf unter 5% gesenkt werden.

[1] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **27**, 201—202 (1958). Univ. Coll. London (England). B. Rossmann

Alkaloide. *Bestimmung der Alkaloide Ephedrin und Pseudoephedrin in Ephedra.* M. I. Gorjajev, R. N. Sazonova und I. M. Šabanov[1] schlagen die Destillation mit überhitztem Dampf zur Isolierung der Alkaloide vor, die gegenüber der üblichen Ätherextraktion die Vorteile hat, sparsamer und einfacher zu sein. Die Alkaloide destillieren gleichmäßig, relativ rasch und quantitativ ab. Ein Zerkleinern des zu untersuchenden Materials ist nicht notwendig. Mit den Alkaloiden destilliert auch NH_3 aus den Amidgruppen, das bei der Rücktitration des angesäuerten Destillats mit NaOH-Lösung mittitriert wird. Die Trennung der Alkaloide vom NH_3 erfolgt auf zweierlei Art. 1. Man setzt zur Einwaage 4 g NaCl, 20 ml 10%ige Natronlauge und 20 ml Wasser und destilliert mit Rückflußkühler mit überhitztem Dampf (Anfangstemperatur 127° C, Endtemperatur 142° C) 3—3,5 Std, wobei 1500 bis 1800 ml Destillat gewonnen werden. Das Destillat neutralisiert man mit 0,1 n H_2SO_4 gegen Methylrot, destilliert $^2/_3$ der Flüssigkeit ab, dampft den Rest auf 10—20 ml ein, sättigt mit NaCl, setzt 15—20 ml 30%ige Natronlauge hinzu, extrahiert mit etwa 150 ml Äther und verfährt weiter wie in den Standardverfahren. Da nun das Ammoniak, wie Versuche gezeigt haben, sich in den ersten 800 ml des ersten Destillats vollständig wiederfindet, während die Alkaloide gleichmäßig destillieren, wird eine vereinfachte 2. Variante wie folgt vorgeschlagen. Man destilliert wie oben 1500 ml in 3—3,5 Std bei 127—142° C Dampftemperatur ab, wonach man aus dem Auffanggefäß wiederum 1000 ml abdestilliert und die nunmehr NH_3-freie Restportion (500 ml) mit 0,1 n H_2SO_4 und Methylrot zurücktitriert, woraus sich die Alkaloidmenge berechnen läßt. Nach diesem 2. Verfahren, das keine Ätherextraktion anwendet, werden zwar etwas höhere Werte gefunden, als nach dem 1. und dem Standardverfahren; diese höheren Werte sind jedoch genauer, da die Alkaloide beim Standardverfahren offenbar durch Äther nicht voll extrahiert werden. — Unter Hinweis auf die Vorzüge des vorgeschlagenen zweiten Verfahrens (größere Genauigkeit, kein Ätherverbrauch, raschere Durchführung) wird dieses als neues Standardverfahren für die Alkaloidbestimmung in Ephedra empfohlen. Wesentlich ist bei der Ausführung, daß man eine größere Ansammlung von Flüssigkeit (nicht mehr als 200 ml) in der Destillationsblase vermeidet.

[1] Ž. prikl. Chim. **31**, 289—298 (1958) [Russisch]. A. v. Wilpert

M. P. Febvre[1] vergleicht *die Methoden zur Bestimmung der Belladonna-Alkaloide* des französischen Codex 1949 und der Pharmacopoea internationalis mit dem Verfahren von R. Hegnauer und H. Flück[2] sowie mit dem von ihm entwickelten colorimetrischen Verfahren nach Vitali-Morin[3]. Die Analyse des gleichen Belladonna-Extraktes ergab folgende Alkaloid-Gehalte in Prozenten: Codex 1949:

2,53, Pharm. internat.: 2,12. HEGNAUER-FLÜCK: 1,94, VITALI-MORIN: 1,93. Da das Verfahren des Codex 1949 neben den Alkaloiden noch andere organische Basen erfaßt, werden bei seiner Anwendung zu hohe Alkaloidwerte erhalten.

[1] Ann. pharmac. franç. **15**, 638—639 (1957). Fac. Med. Pharmac., Clermont-Ferrand (Frankreich). — [2] Pharm. Acta Helvetiae **23**, 246 (1948). — [3] Vgl. das folgende Referat. K. SÖLLNER

Die Vitali-Reaktion zum Nachweis der Atropa-Alkaloide läßt sich für deren colorimetrische Bestimmung verwenden, wenn man nach folgendem, von M. P. FEBVRE[1] ausgearbeiteten *Verfahren* arbeitet: Man dampft in einem Zentrifugenglas mit 10 ml-Marke die 5—50 μg Alkaloid enthaltende Analysenlösung im Vakuum zur völligen Trockne ein, versetzt den Rückstand nach dem Abkühlen mit einigen Tropfen einer Mischung von 7 ml Schwefelsäure (66° Bé) und 2 ml rauchender Salpetersäure und mischt mit einem dünnen Glasstab. Dann verdünnt man das Reaktionsgemisch mit 2 ml Aceton und fügt tropfenweise eine 10%ige Lösung von Kaliumhydroxyd in absol. Äthanol zu. Bis zur Erreichung des Neutralisationspunktes, den man zweckmäßig vorher durch einen Blindversuch feststellt, fällt ein weißer Niederschlag aus; einige weitere Tropfen der Kalilauge erzeugen die Violettfärbung, die bei den angegebenen Alkaloidmengen dem Beer-Lambert-Gesetz entspricht. Die Temperatur darf 20° C nicht überschreiten. Nach Zusatz von Aceton bis zu einem Gesamtvolumen von 10 ml zentrifugiert man 2 min lang und ermittelt die Farbdichte des Zentrifugates innerhalb von 5 min im Elektrocolorimeter. Der Fehler beträgt 1%.

[1] Ann. pharmac. franç. **15**, 635—637 (1957). K. SÖLLNER

Zur titrimetrischen Bestimmung von Reserpin (Rp) in Theophyllin enthaltenden Tabletten schlägt G. L. SZENDEY[1] folgendes *Verfahren* vor. Man übergießt eine 3—5 mg Rp entsprechende Menge des feingepulverten Analysenmaterials in einem 100 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 25 ml 1 Vol-% Petroläther enthaltendem Chloroform p.a. (Clf), schüttelt 3 Std lang, überführt den Auszug durch ein Rundfilter in einen mit 50 ml 1%iger Natronlauge beschickten Scheidetrichter und schüttelt mehrmals durch. Dann läßt man die Clf-Phase durch eine Schicht von getrocknetem Natriumsulfat in einen 100 ml-Titrierkolben laufen und wiederholt die Ausschüttelung der wäßrigen Phase noch 3mal mit je 12—15 ml Clf. Nach Zusatz von 5 Tr. einer 0,1%igen Lösung von Dimethylgelb in Clf als Indicator titriert man mit 0,005 n p-Toluolsulfosäurelösung (TSS, siehe unten) bis zum Umschlag von Gelb nach Nelkenrot. 1 ml 0,005 n TSS-Lösung entspricht 3,0434 mg Rp. — *TSS-Lösung.* Man löst 0,4 g p-Toluolsulfosäure in 60 g angewärmtem, flüssigem Phenol, ergänzt mit Clf auf 450 ml und filtriert nach einigen Stunden in den Vorratsbehälter einer Mikrobürette, deren Hahn mit einem gegen apolare Lösungsmittel unempfindlichen Fett[2] behandelt ist. Die Einstellung erfolgt gegen 5 ml einer Lösung von 30 mg reiner Atropin- oder Hyoscyaminbase in 50 ml Clf unter Zusatz von 1 Tr. Indicatorlösung.

[1] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **291**, 215—218 (1958). Dr. Schwarz Arzneimittelfabrik GmbH, Monheim b. Düsseldorf. — [2] HERRINGTON, B. L., u. M. P. STARR: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **14**, 62 (1942). K. SÖLLNER

Die Trennung und Bestimmung von Reserpin (I), Deserpidin (II) und Rescinnamin (III) mittels Säulenchromatographie beschreiben A. L. HAYDEN, L. A. FORD und A. E. H. HOUK[1]. *Lösungsmittel.* Man schüttelt 715 ml n-Heptan, 110 ml Chloroform (Clf), 1 ml Morpholin und 25 ml Formamid 20 min lang durch, trennt nach dem Absetzen die untere Phase (Formamid) ab und benützt das überstehende Gemisch nach dem Filtrieren als Eluiermittel. — *Absorptionssäule.* Man mischt

25 g Celite mit 20 ml der Formamidphase, füllt diese Anreibung in fünf gleichen Anteilen in eine mit Ablaufhahn versehene Röhre von 21 mm ⌀ und 350 mm Länge, in die man vorher einen mit Clf gewaschenen Wattebausch gebracht hat und drückt jede Portion auf eine Höhe von 4,8 cm zusammen. Zum Schluß gibt man 0,5 g Celit auf die Spitze der Säule und drückt dieses ebenfalls fest. — *Elution.* Nun löst man 0,5—5,0 mg des Alkaloidgemisches in etwa 1 ml Clf-Methanol (3 + 1), verrührt die Lösung mit 1 g Celit, bringt die Mischung quantitativ unter Nachspülen mit Celite und Elutionsmittel auf die Spitze der Säule, bedeckt sie mit einem Clf-gewaschenen Wattebausch, füllt langsam das Eluiermittel auf und läßt schließlich das Eluat mit einer Geschwindigkeit von 5 ml/3 min ablaufen. Die Temperatur soll 23—26° C betragen. Sind 1,5 mg des Alkaloidgemisches eingesetzt worden, so erhält man, nachdem man 100 ml Vorlauf und 4 mal 5 ml Eluat gesammelt hat, in den folgenden 75 ml Eluat das Deserpidin (II). Nach Durchlauf von weiteren 5 Fraktionen zu 5 ml gewinnt man 110 ml Eluat mit I. Dann folgen 6 mal 10 ml Zwischenlauf, anschließend 200 ml mit III und zuletzt ein Nachlauf von 5 mal 5 ml. Die Elution ist in etwa 6 Std beendet. Die quantitative Bestimmung der Alkaloide erfolgt durch Messung der Extinktionen der drei alkaloidhaltigen Eluate für die Absorptionsmaxima von II bei 272 mμ, von I bei 266—268 mμ und 295 mμ und für III bei 303—305 mμ gegen Standardlösungen, die man herstellt, indem man je 1 mg jedes Alkaloides in einigen Tropfen Clf auflöst und mit filtriertem Eluierungsmittel auf 100 ml auffüllt. Von letzterem muß ebenfalls die Lichtabsorption bei den angeführten Wellenlängen ermittelt und von den gefundenen Werten subtrahiert werden (Tabellen mit Analysenwerten im Original).

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **47**, 157—159 (1958). Bureau biol. physic. Sci., Dpmt. Health, Educ. Welfare, Washington, D.C. (USA). K. Söllner

Zum Nachweis des Emetins auf Papierchromatogrammen ist nach I. Bayer[1] dem verhältnismäßig wenig empfindlichen Dragendorff-Reagens die Reaktion mit saurem Chlorwasser vorzuziehen. Man setzt zu einer 10%igen Chlorogenlösung Eisessig hinzu und verwendet die saure, filtrierte Lösung als Sprühreagens. An der gelborange Fluorescenz im UV-Licht sind noch 2 μg Emetin zu erkennen. Andere Alkaloide und Inhaltsstoffe der *Ipecacuanha*-Wurzel geben die Reaktion nicht. Man chromatographiert aufsteigend auf Schl.& Sch.-Papier 2043b mit Butanol-Eisessig-Wasser (40 : 8 : 20). Der R_f-Wert des Emetins ist 0,65. Verf. weist nach, daß durch die Chloroxydation des Emetins Rubremetin entsteht, das den gleichen R_f-Wert und die gleiche Fluorescenz besitzt wie das Oxydationsprodukt des Emetins. Die Oxydation des Emetins verläuft sehr wahrscheinlich über die Zwischenstufe O-Methylpsychotrin zu Rubremetin. Die Oxydation mit $KMnO_4$ läuft dagegen über mehrere Zwischenstufen zu Corydaldin ohne Rubremetinbildung.

[1] Naturwissenschaften **45**, 184—185 (1958). Ungar. Pharmkopóc-Komm. Budapest (Ungarn). B. Rossmann

Zur Untersuchung der galenischen Strychni semen-Präparate haben I. Rácz und Gy. Kedvessy[1] ein papierchromatographisches Verfahren ausgearbeitet. Laut Vorversuchen ist eine bessere Trennung der Flecke erreichbar, wenn das Filtrierpapier (Whatman Nr. 4) vorher mit 0,2 m (2,72%iger) Kaliumdihydrophosphatlösung getränkt und der Überschuß der Phosphatlösung zwischen Filtrierpapier abgesaugt wird. Als Lösungsmittel bewährt sich eine Mischung von n-Butanol-Wasser (1 : 1). Die untere wäßrige Phase dient zur Sättigung der Luft in der Kammer. Nach 12stündiger Sättigung werden die zu untersuchenden alkoholischen Lösungen aufgetragen und bei etwa 20° C 16 Std aufsteigend chromatographiert, bis die Flüssigkeitsfront etwa 30—32 cm gestiegen ist. Die Chromatogramme werden bei Raumtemperatur im Luftstrome getrocknet und die Flecke unter der Quarz-

lampe bezeichnet bzw. mit Joddampf entwickelt. Der R_f-Wert von Strychnin beträgt 0,50, der von Brucin 0,28. Die Resultate sind auf $\pm$ 1% reproduzierbar. Um die Versuchszeit abzukürzen, haben die Verff. auch eine Schnellmethode nach dem Rutterschen Ringverfahren entwickelt. Für die Chromatographie werden dabei nur 2 Std benötigt, die Chromatogramme werden bei 80° C in 10 min getrocknet.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **64**, 97—99 (1958) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Univ. Budapest (Ungarn). J. Plank

Bestimmung der Fettsäuren im Mutterkornöl. Bei der Extraktion von Mutterkorn fällt zuerst ein hellgelbes, bei längerer Extraktion ein höher viskoses dunkleres Öl an. Über die Kennzahlen der einzelnen Fraktionen berichtet V. Tišler[1]. Die isolierten Fettsäuren lassen sich mittels Säulenchromatographie über Polyäthylen trennen. Dazu wird ein Adsorptionsrohr von 67 cm Länge und 2,2 cm ⌀ mit 86 g gepulvertem Polyäthylen gefüllt (200 mesh; vor der Analysenausführung 1 Std in Aceton gequollen), zuerst mit reinem Aceton und dann mit Lösungsmittelgemisch, mit dem die Elution begonnen wird, gewaschen. In den oberen Teil des Adsorptionsrohres werden 30—50 mg des Fettsäuregemisches eingetragen und mit einer Mischung Aceton-Wasser (65:35) eluiert. Es werden jeweils 20 ml-Fraktionen aufgefangen und mit 0,01 n alkohol. KOH-Lösung titriert. Als Indicator dient Bromthymolblau, das vor der Elution dem Lösungsmittelgemisch zugegeben wird. Um eine Oxydation ungesättigter Fettsäuren zu vermeiden, wird in den oberen Teil der Kolonne Stickstoff eingeleitet. Nach Elution der ersten Fraktion verwendet man das Lösungsmittelgemisch 70:30, für die dritte Fraktion das Gemisch 75:25 und für die vierte ein Gemisch im Verhältnis 80:20. Der gesamte Arbeitsgang dauert ungefähr 15 Std, wobei bis 90 Fraktionen zu 20 ml erhalten werden. Als beste Arbeitstemperatur hat sich 18° C erwiesen. Es konnten so in den beiden Mutterkornölanteilen *Ricinol-*, *Myristin-*, *Linol-*, *Öl-*, *Palmitin-* und *Stearinsäure* bestimmt werden. Kontrolluntersuchungen mit Mischungen der reinen Fettsäuren erwiesen die Brauchbarkeit des Verfahrens.

[1] Fette u. Seifen **60**, 95—98 (1958). Univ. Ljubljana (Jugoslawien).
B. Rossmann

Mit dem Nachweis freier Aminosäuren im Honigtau des Mutterkorns beschäftigte sich D. Gröger[1]. Nach künstlicher Infektion mit verschiedenen Mutterkornstämmen konnten größere Mengen Honigtau gesammelt werden, die an Ionenaustauschersäulen (Dowex 50) in saurer Form aufgetrennt wurden. Nach Eindampfen der ammoniakalischen Eluate wurden die Aminosäurengemische in 70%igem Alkohol aufgenommen und zweidimensional papierchromatographisch entwickelt. Dazu wurde in der einen Richtung Propanol-Wasser (3:1) und in der anderen Richtung Phenol-Wasser (4:1) benutzt. Die Flecke wurden mit Ninhydrin sichtbar gemacht. 19 Aminosäuren konnten festgestellt werden. In hoher Konzentration lagen *Valin*, *Glutaminsäre*, *Leucin*, *Alanin* und *γ-Aminobuttersäure* vor. In mittlerer Stärke ließen sich *Serin*, *Glycin*, *Glutamin*, *Threonin*, *Lysin*, *Asparaginsäure* und *Prolin* nachweisen. In geringerer Menge wurden noch *Histidin*, *Arginin*, *Tyrosin*, *Asparagin*, *Phenylalanin*, *Pipecolinsäure* und *Tryptophan* ermittelt. Der Nachweis der Pipecolinsäure und deren Entstehung aus Lysin wurde besonders untersucht und an Hand der Literatur besprochen. Die vorhandenen Aminosäuren sind nicht allein als Produkte der Wirtspflanze, sondern auch als Stoffwechselprodukte des Pilzes aufzufassen.

[1] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **291**, 106—109 (1958). Dtsch. Akad. Wiss., Berlin. B. Rossmann

Zum qualitativen Nachweis nicht zugelassener Narcotica mit Hilfe der Tüpfelanalyse empfiehlt K. F. LAMPE[1] die Farbreaktionen mit folgenden Reagentien: *Mandelin-Reagens* (0,1 g Ammoniumvanadat in 40 ml konz. Schwefelsäure), *Hoshida-Reagens* (0,3 g Ammoniummolybdat und 0,5 ml 40%ige Formalinlösung in 60 ml konz. Schwefelsäure), *Frohde-Reagens* (0,1 g Ammoniummolybdat in 100 ml konz. Schwefelsäure) und 2%ige wäßrige *Eisen(III)-chloridlösung*. Die $FeCl_3$-Lösung ist unbegrenzt haltbar, alle anderen Reagenslösungen müssen monatlich frisch bereitet und in dicht verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden. Es wird noch ein *Kupfer-Pyridinreagens* (5 ml Pyridin + 2 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + 45 ml Wasser) erwähnt, das innerhalb von 30 min mit den meisten *Barbituraten* eine violette Färbung ergibt. — *Arbeitsweise.* 1—2 mg der zu untersuchenden Substanz werden auf einer Tüpfelplatte mit jeweils 1 Tropfen der genannten Reagenslösungen versetzt. Die mit den einzelnen Narkotica und zwei anderen Verbindungen (Acetylsalicylsäure und Amphetaminsulfat) erhaltenen Farbreaktionen sind in der Tabelle zusammengefaßt. Die Farbentwicklung soll, wenn in der Tabelle nicht anders vermerkt, mindestens 5 min beobachtet werden. Die mit X gekennzeichneten Farbreaktionen sind nicht charakteristisch. Zum Vergleich sollen Untersuchungen mit bekannten Substanzen durchgeführt werden.

Tabelle. *Farbwirkung verschiedener Reagentien*

Verbindung	Farbreaktionen			
	mit Frohde-Reagens	mit Eisen(III)-chloridlösung	mit Hoshida-Reagens	mit Mandelin-Reagens
Codein	grün nach blau	kein Farbwechsel	purpurrot mit grün	grün nach blau
Levorphanol (Dromoran)	blau	gelb	blau nach grüngrau	hellbraun
Dihydromorphinon (Dilaudid)	blau nach hellgrün n. farblos	blau	blau nach grau	hellbraun (X)
Acetylsalicylsäure (Aspirin)	blau n. purpurrot n. farblos	kein Farbwechsel	blau mit rot	grün nach grünbraun
Morphin	rot n. purpurn. olivfarben	blau	purpurrot	braun (X)
Diacetylmorphin (Heroin)	rot n. purpur n. olivfarben	kein Farbwechsel	rot nach purpurfarben	braun (X)
Methadon (Adanon)	kein Farbwechsel	kein Farbwechsel	orange n. rostrot n. grün (etwa 20 min)	blau
Alphaprodin (Nisentil)	kein Farbwechsel	kein Farbwechsel	rot nach braun	hellgrün
Meperidin (Demerol, Dolantin, Isonipecain)	kein Farbwechsel	kein Farbwechsel	orange n. grün nach blau (etwa 15—20 min)	rotorange nach gelb
Amphetamin (Benzedrin)	kein Farbwechsel	kein Farbwechsel	orange n. grün	grün

[1] J. chem. Educat. **35**, 96—97 (1958). Univ., Coral Gables, Fla. (USA).

K. MACHNER

4. Analyse von biologischem Material

Aminosäuren. J. K. WHITEHEAD[1] hat in Untersuchungen über die *elektrophoretische und chromatographische Trennung von Aminosäuren und ihren N-Acetylderivaten* auf Whatman-Papier 3 MM (42 × 58 cm) auch die Elektrolytbewegung in den verschiedenen Zonen der Papierbogen mit Saccharose als Indicator verfolgt und für die Abhängigkeit dieser Strömung von den experimentellen Bedingungen (Spannungsgradient, Stromflußdauer und Erwärmung) auch Gleichungen angegeben und sie diskutiert. In einer ausführlich beschriebenen Apparatur wird auf Papierbogen gearbeitet, die beiderseits von mit Wasser gesättigten Hilfspapierbogen umgeben sind, so daß Fehler infolge Verdampfen nur gering sind. Beschrieben und diskutiert werden die zweidimensionale Ionophorese von 21 Aminosäuren (Elektrophorese in 1 m Essigsäure mit 5,2 V/cm über 17 Std, in zweiter Dimension in 0.025 m Natriumboratlösung oder in 0,025 n Ammoniumacetatlösung mit 3.2 V cm), die Trennung von Monojodtyrosin, Dijodtyrosin, Trijodthyronin und Thyroxin von 15 anderen Aminosäuren und Jodidion (ansteigende Chromatographie mit Butanol-Dioxan-Ammoniak(2n)-lösung, anschließend Elektrophorese in 0.025 m Natriumboratlösung mit 3,2 V cm über 17 Std) und schließlich die Trennung von 18 N-Acetylaminosäuren (ansteigende Chromatographie mit Phenol-Äthanol-Benzol-Wassergemisch bei 25° C, Elektrophorese in 0,1 m Äthylamin-0,1 m Essigsäure-Pufferlösung von p_H 9 mit 10 V cm während 4 Std). Die Ergebnisse werden zum Teil mit berechneten Wanderweiten verglichen und in guter Übereinstimmung gefunden. Gleichzeitig wird dadurch bestätigt, daß der Ort der Substanzaufgabe (Entfernung von Kathode oder Anode) für die Trennwirkung mit entscheidend ist.

[1] Biochemic. J. **68**, 653—662 (1958). Middlesex Hosp. Medical School, London.
K. CRUSE

Zur raschen Trennung und zum Nachweis von basischen Aminosäuren aus Caseinhydrolysaten verwendet M. M. TUCKERMAN[1] ein Ionenaustauscherpapier, das 28% Austauscherharz IR-120 (Na^+) enthält (Rohm & Haas Co., Philadelphia). In 90 min gelingt es, *Arginin, Lysin, Histidin*, aromatische, neutrale und saure Aminosäuren in den Caseinhydrolysaten nachzuweisen. — *Ausführung.* 4 ml der 0.01 m Lösungen werden auf die Bogen aufgetropft oder in Strichform aufgetragen und bei 25° C mit einem Acetatpuffer (0,2 m Essigsäure + 0,4 m Natriumacetat) von p_H 5.2 absteigend chromatographiert (90 min). Entwickelt wird mit Ninhydrinreagens (1.00 g Ninhydrin — 400 g absol. Alkohol, der mit 0,5% Benzol versetzt ist — 150 g Dichloridfluormethan — 600 g Dichlortetrafluoräthan). Die Streifen werden 1 Std bei 25° C und anschließend 10 min bei 100° C getrocknet. Die erhaltene Färbung ist nicht beständig.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 231—233 (1958). Polytechn. Inst. Troy, N. Y., und Sterling-Winthrop Res. Inst., Rensselaer N. Y. (USA). URSULA BAUMANN

Zur Bestimmung von Aminosäuren in biologischen Flüssigkeiten, Extrakten und Hydrolysaten verwendet S. EKELUND[1] die Titration in Gegenwart von Formaldehyd auf der Grundlage der Neutralisationsmethode von SØRENSEN[2]. Die Lösung wird zunächst auf p_H 7 neutralisiert und nach Zusatz von Formaldehyd mit Natronlauge bis p_H 10,7 titriert. Störende Phosphate und Carbonate werden mit Bariumchlorid und -hydroxyd ausgefällt. Verf. ermittelt durch elektrometrische Titration die gesamte Titrationskurve von 24 Aminosäuren. Bei Gemischen von Aminosäuren kann man durch Aufnahme der Titrationskurve nicht nur den Gesamtgehalt abschätzen, sondern man erhält außerdem aus dem Kurvenverlauf ein Bild von dem Mischungsverhältnis der Aminosäuren. Verf. diskutiert die Möglichkeit, auf diese Weise eine Sortenbestimmung bei Pflanzen (Kartoffeln)

vorzunehmen, da jede Sorte ein spezifisches Mischungsverhältnis der Aminosäuren und damit ein anderes Kurvenbild aufweist. — *Arbeitsweise.* 100 mg Aminosäure oder eine entsprechende Menge des Hydrochlorids werden in 15 ml Wasser gelöst. Dazu gibt man 5 ml Bariumlösung [80 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ und 15,8 g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ werden zu 1 l mit Wasser gelöst] und titriert potentiometrisch mit 0,1 n Salzsäure (bei einigen Hydrochloriden mit 0,1 n Natronlauge) auf p_H 7 und zeichnet die Kurve. Dann werden 10 ml Formaldehydlösung, die vorher mit Natronlauge auf p_H 8,3 gebracht worden ist, hinzugefügt. Nachdem die Lösung 20 min gerührt worden ist, titriert man bis zum p_H-Wert 10,7, wobei zwischen p_H 8,3 und 9,1 besonders sorgfältig titriert werden muß, und zeichnet die Kurve.

[1] Statens lantbrukskemiska kontrollanstalt, Meddelande **19**, 29—39 (1958). — [2] Sørensen, S. P. L.: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **60**, 2; **63**, 27 (1909); vgl. diese Z. **50**, 528 (1911). Margot Zimmermann

Bestimmung von Pepsin im Magensaft. Bei der von A. P. Klotz und M. R. Duvall[1] beschriebenen Methode dient *mit radioaktivem Jod markiertes Albumin* als Reagens. Die Methode hat gegenüber der sonst gebräuchlichen Haemoglobinmethode den Vorteil, daß der Magensaft nicht verdünnt zu werden braucht, wodurch eine Fehlerquelle wegfällt. Die Nachweisempfindlichkeit ist bei beiden Methoden dieselbe. Außerdem wird die p_H-Abhängigkeit der Pepsinaktivität untersucht. Sie fällt bei steigenden p_H-Werten (2—4,5) ab. Diese Feststellung könnte bei der Therapie von Magengeschwüren von Bedeutung sein. — *Ausführung.* Magensaft wird auf die übliche Art gesammelt und zentrifugiert. 1 ml mit radioaktivem ^{131}J markiertes Albumin (Aktivität ungefähr 0,03 μc/ml) und 1 ml 6%ige Rinderalbuminlösung als Trägersubstanz werden in einem Reagensglas zusammengegeben und mit 3 ml Sørensen-Puffer auf p_H 2 gebracht (Puffer: 7,51 g Glycin + 5,85 g NaCl mit Wasser auf 1 l gebracht und mit 1 l 0,1 n Salzsäure gemischt). 1 ml Magensaft wird zugefügt und die Probe 15 min bei 37° C gehalten. Dann setzt man 1 ml 50%ige Trichloressigsäure zu und zentrifugiert. Die überstehende Lösung ist Probe 1. Der Niederschlag wird mit 5 ml 7%iger Trichloressigsäure gewaschen. Die dort überstehende Lösung ist Probe 2. Der Niederschlag wird in 0,2 n NaOH-Lösung gelöst (Probe 3). Alle drei Proben werden in einem Nancy Wood-Zähler untersucht, 1 und 3: 1 min, 2: wegen der geringen Aktivität 3 min. Die Pepsinaktivität errechnet sich aus der Gesamtaktivität (Probe 1 + 2 + 3) dividiert durch die Aktivität in den überstehenden Flüssigkeiten (Probe 1 + 2) mal 100. Da die Pepsinkonzentrationen meistens hoch sind, kann die Methode so vereinfacht werden, daß nach der Inkubation Trichloressigsäure zugesetzt wird und die überstehende Lösung nach dem Zentrifugieren gleich gegen eine Blindlösung von 1 ml jodiertem Albumin gemessen wird.

[1] J. Lab. clin. Med. **50**, 753—757 (1957). Med. Center, Univ. Kansas City und Veterans Admin. Hosp., Kansas City, Mo. (USA). Ursula Baumann

Die Technik der Charakterisierung von Proteinen, Lipoproteinen und Glykoproteinen nach ihrer immunoelektrophoretischen oder elektrophoretischen Trennung in Agar beschreibt zusammenfassend J. Uriel[1]. Empfohlen wird zur Färbung der Proteine eine Lösung aus 1 g Amidoschwarz in je 450 ml 2 m Essigsäure und 0,2 m Natriumacetatlösung mit 100 ml Glycerin. Bei immunoelektrophoretischen Trennungen wird Amidoschwarz zur Charakterisierung der Präcipitationslinien besser durch Azocarmin oder Indigocarmin ersetzt. Die Agarplatten werden dann mit 2%iger Essigsäure, die 15% Glycerin enthält, gewaschen (2mal je 1 Std), bei 37° C getrocknet. Die flexible, klare und haltbare Folie wird photometriert. Die Färbung der Lipoproteine kann nach dem Trocknen entweder

mit an Ölrot O in 60%igem Alkohol gesättigter Lösung (16 Std) oder mit Sudanschwarz erfolgen (in gesättigter Lösung von 60%igem Alkohol und nach Zusatz von etwas Natronlauge kurz vor dem Gebrauch). Zweimal wird mit 50%igem Alkohol gewaschen und schließlich bei 37° C getrocknet. Zum Ablösen des Agarfilms wird 2—4 Std mit 20%iger Glycerinlösung behandelt, die 2% Essigsäure enthält. Anschließend wird wieder getrocknet. Sollen Proteine und Lipotreine in einem einzigen Pherogramm bestimmt werden, dann wird die Färbung der Lipoproteine am besten zuerst ausgeführt. Zur Charakterisierung der Glykoproteine wird empfohlen: Trocknen, 5 min lange Behandlung mit 1%iger Perjodsäurelösung in 50%igem Alkohol, der 0,2 m ist an Natriumacetat, 10 min Waschen in fließendem Wasser, 5 min in bidestilliertem Wasser. Man bereitet dann unmittelbar vor der Verwendung eine 0,01 m Lösung von p-Phenylendiamin in bidestilliertem Wasser und mischt sie zu gleichen Teilen mit einer 0,01 m α-Naphthollösung in bidestilliertem Wasser, fügt 10 vol-%ige Wasserstoffperoxydlösung (10%) hinzu. Mit dieser Lösung wird die Agarplatte 5—10 min behandelt, anschließend 10 min mit fließendem Wasser gewaschen. Glykoproteine und Polysaccharide werden hiermit violett gefärbt.

[1] Clin. y Laborat. **383**, 87—94 (1958). Institut Pasteur, Paris. K. Cruse

Serumprotein. *Die papierelektrophoretische Trennung von Serumprotein* in neun statt bisher fünf Hauptfraktionen gelingt nach T. Aronsson und A. Grönwall[1] mit einem neuen Puffersystem. Empfohlen wird für Trennungen auf Papier Whatman Nr. 1 oder auf acetyliertem Schl. & Sch.-Papier Nr. 2043 B eine Lösung, die 60,5 g (0,5 mol) Trishydroxymethylaminomethan, 6,0 g (0,021 mol) Äthylendiamintetraessigsäure und 4,6 g (0,075 mol) Borsäure im Liter enthält. Der p_H-Wert der Pufferlösung beträgt 8,9. Die gleiche aber 1,3fach konzentrierte Lösung ist auch für die Elektrophorese auf Celluloseacetatpapier geeignet. Elektrolysiert wird am besten im ersten Fall 16 Std mit 6,5 V/cm, im konzentrierteren Puffer 16 Std bei nur 4,5 V/cm. Die Färbung mit Amidoschwarz 10 B und die photometrische Auswertung werden in üblicher Weise ausgeführt. In jedem Versuch werden zwei Albuminkomponenten (Praealbumin), zwei α_2-Fraktionen und drei γ-Fraktionen erhalten. Eine bestimmte Zuordnung der Fraktionen erfolgt nicht.

[1] Scand. J. clin. Laborat. Invest. **9**, 338—341 (1957). Univ. Hosp., Uppsala (Schweden). K. Cruse

Z. Pučar und M. Petek[1] haben in einer früher beschriebenen Apparatur[2] nach Grassmann die *zweidimensionale elektrochromatographische Methode auf die Untersuchung von Serumeiweiß* angewandt. Gearbeitet wird auf 34×45 cm großen Papierbogen (Whatman Nr. 1) mit 16 mA (400 V) in Natrium-Veronalpufferlösung, p_H 8,60 und mit der Ionenstärke 0,024. Elektrolysiert wird etwa 8 Std. Zur Färbung wird das lufttrockene Papier bei 105° C getrocknet und dann mit Farblösung (1 g Amidoschwarz in 100 ml 10%iger Essigsäure) besprüht und bei 70 bis 80° C getrocknet. Der Farbstoffüberschuß wird mit 5%iger Essigsäure bei 70 bis 80° C abgewaschen. Elektropherogramme an drei Humanseren beweisen, daß auf allen Bahnen der Eiweißfraktionen Restproteine adsorbiert bleiben, deren Menge sich auch bei Steigerung der Pufferkonzentration auf das doppelte nicht ändert. Die Adsorption ist bei α_2-Globulinfraktionen (R_f = 0,89) stärker als bei sämtlichen übrigen Fraktionen; Zwischenbahnen sind nicht nachweisbar.

[1] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **308**, 241—245 (1957). Inst. Ruder Bošković, Zagreb (Jugoslawien). — [2] Pučar, Z.: Croat. chim. Acta **28**, 195 (1956). K. Cruse

Z. Pučar, M. Keler und M. Petek[1] haben die *zweidimensionale Papierelektrochromatographie von Serumprotein*[2] weiter ausgebaut, indem sie neben der

Wanderung der Proteine auch die der *Lipide* und *Polysaccharide* im gleichen Pherogramm untersuchen und untereinander vergleichen. Aufgebracht werden 0,01 ml des unter vermindertem Druck auf das Vierfache eingeengten Serums. Das Pherogramm wird einerseits auf Lipide mit Sudanschwarz[3] und anschließend spezifisch auf Proteine[4] bzw. andererseits (Parallelpherogramm) mit Perjodsäure-Fuchsin[5] auf Kohlenhydrate und dann spezifisch auf Proteine[4] gefärbt. Festgestellt wird die gemeinsame Wanderung der Kohlenhydrate mit den Proteinfraktionen; die Lipidwanderung läßt sich in drei Gruppen charakterisieren: neutrale Fette verbleiben am Startpunkt, Chylomikronen und eine Lipidfraktion mit der Beweglichkeit der α_1-Globuline werden ziemlich adsorbiert, ein dritter Teil wird nicht am Papier adsorbiert und ist an Eiweiß gebunden (A-, β- und γ-Lipoproteide). Durch Beobachtung des zeitlichen Verlaufs der Trennungen wird erkannt, daß die Lipidfraktion der zweiten Gruppe zwei Komponenten enthält: eine frei wandernde und eine ursprünglich an γ-Globulin gebundene, die sich während der Elektrophorese von der Proteinkomponente löst und sich im weiteren Verlauf der Elektrophorese vermutlich mit der ersten Komponente komplex vereinigt. Die Resultate werden eingehend mit Literaturangaben verglichen und diskutiert, auch wird eine neue Terminologie vorgeschlagen.

[1] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **309**, 43—51 (1957). Inst. Ruder Bošković u. Klinik f. innere Krankheiten. Zagreb (Jugoslawien). — [2] Pučar, Z., u. M. Petek: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **308**, 241 (1957); vgl. das vorstehende Referat. — [3] Swahn, B.: Scand. J. clin. Lab. Invest. **5**, Suppl. 9 (1953). — [4] Kunkel, H. G., u. A. Tiselius: J. gen. Physiol. **35**, 89 (1951). — [5] Köiw, E., u. A. Grönwall: Scand. J. clin. Lab. Invest. **4**, 244 (1952). K. Cruse

Für die Bestimmung des Gesamteiweißes im lipidhaltigen Serum mit der Biuretreaktion gibt E. Gačev[1] folgende, der Methode von Kingsley-Kichling[2] angelehnte *Arbeitsvorschrift*. Man setzt zu 8 ml 3%iger NaOH-Lösung 0,1 ml Serum hinzu, rührt um und fügt genau 0,3 ml 20%iger Kupfersulfatlösung ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) hinzu, rührt sorgfältig 20—30 sec um, läßt 5 min absitzen und zentrifugiert 4 bis 5 min bei 3000—5000 Umdrehungen/min. Die violett gefärbte Lösung wird behutsam in eine 20 mm-Küvette abgegossen, wonach man sofort im Pulfrich-Photometer mit Filter S 53 photometriert; die aus 4—5 Ablesungen ermittelte optische Dichte wird mit 12,4 multipliziert. Die Resultate stimmen mit den Kjeldahl-Werten bis auf $\pm$ 0,1 g-% (bei ungenügend sorgfältiger Arbeit bis auf $\pm$ 0,2 g-%) überein (ermittelt in 1000 Messungen). — Trübe Sera geben größere Abweichungen. Die Trübungen sind sehr wahrscheinlich auf die Lipide zurückzuführen, sie sind aber nicht dem Lipidgehalt proportional. Eine Kompensation mit 0,1 ml trübem Serum + 8 ml 3%iger NaOH-Lösung in der zweiten Küvette bzw. eine Extraktion mit Äther haben wenig Erfolg. Dagegen wird empfohlen, das Protein auszufällen, mit heißem Alkohol und Äther zu waschen, dann in Natronlauge zu lösen und mit der Biuretreaktion wie oben zu bestimmen. Die Ausfällung des Proteins wird am besten in Anlehnung an Fleury-Eberhard[3], durch Mischen von 1,9 ml 0,9%iger NaCl-Lösung mit 0,1 ml Serum, 1 ml 2,5%iger Natriumwolframatlösung und 1 ml 0,2 n Schwefelsäure durchgeführt. Die gefällten Proteine werden abzentrifugiert, die überstehende Flüssigkeit wird behutsam abgegossen. Dann extrahiert man die Lipide durch Zugabe von 4—5 ml Alkohol und taucht das Zentrifugenröhrchen anschließend in ein Glas mit kochendem Wasser; nach 3—5 min Sieden wird zentrifugiert und dekantiert. Der Niederschlag wird mit 4—5 ml Äther gewaschen; man zentrifugiert erneut und dekantiert. Danach trocknet man den Niederschlag durch Eintauchen des Röhrchens in warmes Wasser unter Umrühren, bis er nach 1—2 min in Pulver verwandelt ist. Dieses löst man in Natronlauge, setzt $CuSO_4$-

Lösung hinzu und bestimmt mit der Biuretreaktion wie oben. Die Ergebnisse decken sich nun mit den nach KJELDAHL erhaltenen Zahlen.

[1] Laborat. Delo **4**, H. 2, 8—11 (1958) [Russisch]. Forsch.-Inst. z. Schutz v. Mutter u. Kind, Sofia (Bulgarien). — [2] Vgl. diese Z. **166**, 232 (1959) — [3] FLEURY, P., u. R. EBERHARD: Ann. biol. clin. **13**, 1 (1955). A. v. WILPERT

Für die Bestimmung von Serumalbumin und Serumglobulin nebeneinander geben J. R. DEBRO, H. TARVER und A. KORNER[1] ein einfaches Verfahren an, das auf der schon früher festgestellten Löslichkeit des Albumins in alkoholischer Trichloressigsäure beruht. Globuline werden durch das Reagens ausgefällt. Man bestimmt das Gesamtprotein und das Albumin photometrisch und findet den Globulingehalt aus der Differenz. Die Bestimmungen können im Makro- oder Mikromaß erfolgen. — *Ausführung.* Für die Bestimmung des *Gesamtproteins* im Makromaß verdünnt man 0,5 ml Serum mit Wasser zu 10 ml und verwendet 10 μl für die Farbmessung. Zur Mikrobestimmung werden 10 μl Serum mit Wasser auf 10 ml aufgefüllt. Die Farbmessung erfolgt in 1 ml-Anteilen. Für die *Albuminbestimmung* im Makromaß füllt man 0,5 ml Serum mit 1%iger Lösung von Trichloressigsäure in Äthanol auf 10 ml auf, zentrifugiert den Globulinniederschlag ab und verwendet 10 μl der überstehenden Lösung für die Farbmessung. Die Mikrobestimmung erfolgt in 10 μl Serum, die man mit 100 μl Wasser und 200 μl 15%iger Trichloressigsäure versetzt, mit Äthanol zu 1 ml ergänzt, gut durchschüttelt und zentrifugiert. Zur Farbmessung dienen 100 μl der überstehenden Lösung. — *Farbmessung.* Die angegebenen aliquoten Anteile der Lösungen werden mit Wasser auf 2 ml ergänzt, mit 5 ml Carbonat-Kupferreagens (siehe unten) gemischt und nach 10 min mit 0,5 ml Folin-Ciocalteu-Reagens (siehe unten) rasch gemischt. Nach weiteren 30 min wird die optische Dichte bei 780 mμ gegen eine gleichartig hergestellte Reagentienblindlösung gemessen. Zur Auswertung dient eine mit kristallinen Rinderserumalbumin gewonnene Eichkurve, die bis zu Proteinmengen von etwa 125 μg geradlinig verläuft. — *Carbonat-Kupferreagens.* Man mischt (täglich frisch) 50 ml 2%ige Na_2CO_3-Lösung in 0,1 n Natronlauge mit 1 ml 0,5%iger $CuSO_4 \cdot 5H_2O$-Lösung in 1%iger Kalium- oder Natriumtartratlösung. — *Folin-Ciocalteu-Reagens.* Man erhitzt eine Lösung von 100 g Natriumwolframatdihydrat, 25 g Natriummolybdatdihydrat, 700 ml Wasser, 50 ml 85%ige Phosphorsäure und 100 ml konz. Salzsäure 10 Std am Rückflußkühler, gibt eine Lösung von 100 g Lithiumsulfat in 50 ml Wasser und einige Tropfen Brom zu, verkocht den Bromüberschuß, titriert in einer Probe die freie Säure gegen Phenolphthalein als Indicator und verdünnt die gesamte Lösung bis auf die Säurekonzentration 1 n.

[1] J. Lab. clin. Med. **50**, 728—732 (1957). Univ. of California School of Medic., Berkeley (Calif.). E. FÖRSTER

Als neues Reagens zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Eiweiß im Urin empfiehlt K. CLOSS[1] eine *Polythionatlösung*, die bei p_H 1,5—2.0 Eiweiß schon bei Raumtemperatur ausfällt. Die Reaktion ist ebenso empfindlich wie der übliche Eiweißnachweis (Heller-Test). Die quantitative Bestimmung kann mit 1 ml Urin ausgeführt werden. Ihre Ergebnisse stimmen im allgemeinen mit den nach der Kjeldahl-Methode oder auf Grund der Biuretreaktion erhaltenen Zahlen für klinische Zwecke ausreichend genau überein. Störende Fällungen oder Färbungen treten selten auf. — *Reagens.* Die 0,2%ige Polythionatlösung vom p_H-Wert $\leqq 2$ kann durch Verdünnen der sauren 5%igen käuflichen „Sulfothiol"-Lösung (Norsk Sulfo A.G., Høvrik, Norwegen) bereitet werden. Sulfothiol ist eine stabile, mit Natronlauge zur Hälfte neutralisierte Wackenrodersche Flüssigkeit. Man kann auch 0,2 g Kaliumpolythionat (Pentathionat) und 0,2 g Sulfosalicylsäure in Wasser zu 100 ml lösen. — *Qualitative Probe.* Man mischt 1 oder 2 ml

Reagens mit 5 oder 10 Tr. Urin und beobachtet die in einigen Minuten entstehende Trübung, deren Stärke man durch Vergleich mit Bariumsulfatstandards, wie sie für den Thymoltrübungstest sind, abschätzen kann. — *Für die quantitative Bestimmung* geht man von 0,5 oder 0,6 ml Urin aus und ergänzt mit dem Reagens z. B. auf 6 ml. Die Messung der Trübung erfolgt mit einem photoelektrischen Colorimeter unter Verwendung von Rotfilter (maximale Durchlässigkeit bei 660 mμ). Zur Eichung führt man parallel Mikrobestimmungen nach KJELDAHL aus. Die Mengen Urin und Reagens für jede Probe müssen übrigens den verwendeten Photometern angepaßt werden.

[1] Scand. J. Clin. Laborat. Invest. **9**, 349—355 (1957). Norwegian State Dental School, Oslo, u. Univ. Bergen (Norwegen). A. MÜHRDEL

Eine einfache Methode zur nephelometrischen Bestimmung von β-Lipoproteiden in menschlichem Serum geben H. N. ANTONIADES, J. L. TULLIS, L. H. SARGEANT, R. B. PENNELL und J. L. ONCLEY[1] an. Die Methode beruht auf der Tatsache, daß sich β-Lipoproteide spezifisch mit Dextransulfat fällen lassen[2]. Unter optimalen Bedingungen ist bei kleinen Mengen die Trübung proportional den vorhandenen β-Lipoproteiden. — *Ausführung.* Man mischt 15 ml Dextransulfatreagens (unten) mit 0,3 ml Serum, läßt 25—30 min stehen und mißt die Trübung. Zur Berechnung muß man sich mit reinen, bekannten β-Lipoproteidlösungen Eichkurven herstellen. Die Ergebnisse können in Nephelometereinheiten ausgedrückt werden. Bei 104 Gesunden liegen die Werte zwischen 300 und 780 mg/100 ml. Bei Diabetes, Arteriosklerose und Lebercirrhose können die Werte ansteigen. — *Dextransulfatstammlösung.* 0,5 g Dextransulfat (aus Dextran mit der Viscosität n – 0,65 nach C. R. RICKETTS[3]; Schwefelgehalt 16,5—17,4%) löst man in 100 ml Wasser. Die Lösung hebt man in kleinen Portionen in gefrorenem Zustand auf. — *Dextransulfatreagens.* Vor Gebrauch mischt man 0,8 ml Stammlösung mit 200 ml 0,15 m Natriumchloridlösung, die 5 Vol-% 0,15 m Natriumcitratlösung enthält. p_H 7,1 ± 0,1; Reagens auf 2° C abkühlen.

[1] J. Lab. clin. Med. **51**, 630—637 (1958). Protein Found., Inc., Jamaica Plain, Mass. (USA). — [2] ONCLEY, J. L., K. W. WALTON u. D. G. CORNWELL: J. Amer. chem. Soc. **79**, 4666 (1957). — [3] Biochemic. J. **51**, 129 (1952). E. MÜLLER, Würzburg

Ein einfaches und genaues Verfahren zur Bestimmung des Fibrinogens im Blut besteht nach E. GAČEV und D. MUTAVČIJEV[1] darin, daß man das Fibrinogen mit Calciumchlorid isoliert, in Natronlauge löst und colorimetrisch nach G. R. KINGSLEY[2] und H. KICHLING[3] mit der Biuretreaktion bestimmt. — *Ausführung.* 50 ml physiologische Lösung (0,9%ige NaCl-Lösung), 1 ml auf übliche Weise gewonnenes Plasma und 0,8 ml 2,5%ige Lösung von $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ werden nach dem Umrühren 1—3 Std bei 37° C gehalten. Die Ausscheidung wird durch Zusatz kalter physiologischer Kochsalzlösung zum Aufschwimmen veranlaßt, um das Glasstäbchen gewunden, und hierauf mit physiologischer Lösung und dest. Wasser gewaschen; dann wird das Gerinnsel mit 8 ml 3%iger NaOH-Lösung im Zentrifugengläschen bei 60° C in 5 min gelöst, die Lösung wird gekühlt, nach Zusatz von 0,3 ml 20%iger $CuSO_4 \cdot 5H_2O$-Lösung und Umrühren (20—30 sec) 5 min stehen gelassen und dann zentrifugiert (4—5 min bei 3000 Umdrehungen/min). Die klare überstehende Lösung photometriert man sofort im Pulfrich-Photometer mit Grünfilter S 53 (bei 530 mμ maximal durchlässig). Man erhält bei sorgfältigem mehrfachem Ablesen den sehr kleinen Fehler von 1,4% (Differenzen von 0,01—0,02% bei 100 Parallelbestimmungen).

[1] Laborat. Delo **4**, H. 2, 3—7 (1958) [Russisch]. Forsch.-Inst. z. Schutz v. Mutter u. Kind, Sofia (Bulgarien). — [2] J. biol. Chemistry **133**, 731 (1940). — [3] KICHLING, H.: Klinische Kolorimetrie mit dem Pulfrich-Photometer, VEB Optik, Zeiss, Jena. A. v. WILPERT

Eine Bestimmungsmethode von Glucuronsäure, Glucose und Pentosen in gewissen sauren Polysacchariden und im Urin gründet J. M. Bowness[1] auf folgende Beobachtungen an der *Carbazolreaktion*. Der Farbkomplex, der beim Mischen von Carbazol mit Glucuronsäure in 87%iger Schwefelsäure allmählich entsteht, wird auf Zusatz von Wasser bis zum folgenden Tag wesentlich heller, während Glucose zunächst eine schwache Färbung gibt, die aber nach dem Wasserzusatz innerhalb eines Tages an Intensität bedeutend zunimmt. Die Färbung hat in diesem Stadium im gelbgrünen Teil des Spektrums ihr Absorptionsmaximum. Pentosen geben auch eine Färbung mit dem Absorptionsmaximum im Gelbgrün. Sie ist aber weniger intensiv als die Farbe der Glucose oder anderer Hexosen. Außerdem ist sie durch ein zweites Absorptionsmaximum im violetten Gebiet gekennzeichnet, das der Hexosefärbung fehlt. Das Verfahren gestattet, Glucuronsäure, Glucose und angenähert auch Pentosen nebeneinander zu bestimmen. Die Absorptionskurve des Reaktionsproduktes von Glucose, Galaktose und Fructose (nach 24 Std) zeigt denselben Verlauf wie die von Hydroxymethylfurfurol, während die Xylosekurve mit der von Furfurol übereinstimmt. Hydroxymethylfurfurol und Furfurol sind also wahrscheinlich die Reaktionsprodukte der Carbazolreaktion mit den Hexosen bzw. mit Xylose. Das Reaktionsprodukt von Glucuronsäure ist nicht bekannt. Bei Zusatzversuchen von Glucuronlacton und Glucose zu Urin werden die zugefügten Mengen in befriedigender Ausbeute wiedergefunden. Albumin, Aceton, Acetessigsäure, Harnstoff, Arabinose in begrenzten Mengen stören nicht. Die in Chondroitinsulfat, Hyaluronat, Heparin und in Urin festgestellten Gehalte an Glucuronsäure stimmen mit den nach anderen Methoden gefundenen Zahlen überein. — *Ausführung.* Die Konzentration an Glucuronlacton und an Glucose soll innerhalb 10—100 μg/ml liegen und die Gesamtmenge an den beiden Stoffen darf 170 μg/ml nicht überschreiten. Die Urine vom Menschen oder Meerschweinchen werden daher im Verhältnis 1 ml/20 ml verdünnt. Man gibt je 1 ml der zu untersuchenden Proben, der Standards und 1 ml Wasser für die Blindprobe in 25 ml-Pyrexröhren, die man 5 min in Wasser von 4° C kühlt. Nach raschem Zufügen von 6 ml eiskalter Schwefelsäure und Mischen erhitzt man die Röhren 20 min in kochendem Wasser, kühlt dann in Wasser von Raumtemperatur, mischt nach 2 min mit 0,2 ml 0,2%iger äthanolischer Carbazollösung und beläßt 2,5 Std in einem Schrank bei 26° C. Die Absorption wird mit dem Ilford-Spektrum-Grünfilter 604 gegen gleichartig behandelte Reagentienblindproben und Probelösungen ohne Reagens gemessen. 6 ml jeder Lösung werden dann zu 1 ml Wasser zugefügt, mit 0,2 ml 0,3%iger Carbazollösung gemischt und 24 Std bei 26° C aufbewahrt. Man mißt jetzt mit Filter 605 (gelbgrün) und 601 (violett). Mit Hilfe der gleichartig behandelten Standardproben wird ein Nomogramm auf Grund der Tatsache aufgestellt, daß die Ablesungen nach 2,5 und 24 Std der Summe der Ablesungen an den einzelnen Komponenten entsprechen. Die Fehler sind kleiner als $\pm 3\%$. Größere Fehler ergeben sich in Lösungen, die auch Pentosen enthalten.

[1] Biochemic. J. 67, 295—300 (1957). Univ. Singapore (Malaya). B. Rossmann

Zur Identifizierung und Bestimmung von Phenolderivaten im Harn stellt S. L. Tompsett[1] mit der Reaktion von Folin-Ciocalteu, der Bildung von Indophenolfarbstoffen, der 1-Nitroso-2-naphtholreaktion und dem Ehrlichschen Aldehydreagens kritische Untersuchungen an. Es werden meist Ätherextrakte saurer Harnhydrolysate, mitunter nach papierchromatographischer Trennung verwendet. Die Ergebnisse bestätigen im allgemeinen die Befunde der eingehend berücksichtigten einschlägigen Literatur. Von nachstehenden Methoden gibt Verf. Modifikationen an. *I. Bildung von Indophenolfarbstoffen. A.* Mit *2,6-Dichlorchinonchlorimid.* (Es reagieren zahlreiche Phenole und Phenolsäuren.) Zu 1 ml

Probelösung gibt man 4 ml Boratpufferlösung, p_H 8,0 (50 ml 0,2 m Borsäurelösung in 0,2 m Kaliumchlorid + 3,97 ml 0,2 n Natronlauge + 100 ml 20%ige Natriumchloridlösung, mit Wasser auf 200 ml aufgefüllt) und 0,2 ml 0,4%ige 2,6-Dichlorchinonchlorimidlösung in Äthanol. Man läßt 40 min bei Raumtemperatur stehen und schüttelt mit 5 ml n-Butanol. In der wäßrigen oder Butanolphase mißt man die Extinktion bei 600 mμ gegen einen entsprechenden Blindansatz. *B. Mit o-Kresol.* (Diese Reaktion geben nur *p-Aminophenol* oder *p-Phenylendiamin.*) 0,1 ml sauer hydrolysierten Harn verdünnt man mit Wasser auf 10 ml, setzt 1 ml 0.1%ige wäßrige o-Kresollösung und 4 ml 2 n Ammoniak zu, läßt 1 Std stehen und wertet für p-Aminophenol die blaue Farbe bei 600 mμ gegen einen Blindwert aus, für p-Phenylendiamin die violette bei 540 mμ. — *II. 1-Nitroso-2-naphthol-Reaktion. A. Mit salpetriger Säure.* 3 ml Probelösung versetzt man mit 1 ml 0,1%iger Lösung von 1-Nitroso-2-naphthol in 95%igem Äthanol und 1 ml einer frisch bereiteten Lösung aus 5 ml 2 n Schwefelsäure und 0,2 ml 2,5%iger Natriumnitritlösung und läßt 5 min im Wasserbad von 55° C stehen. Man kühlt schnell ab, schüttelt mit 10 ml Äthylacetat und mißt nach 1 Std in der wäßrigen Phase die Extinktion bei 540 mμ gegen einen Blindwert. *B. Mit Salpetersäure.* (Es werden hauptsächlich *p-alkylierte Phenole* erfaßt.) 2 ml Probelösung versetzt man mit 0,5 ml 0,3%iger 1-Nitroso-2-naphthollösung in Aceton und setzt 5 min in ein Wasserbad von 60° C. Nach Zugabe von 4 Tropfen konz. Salpetersäure kommt die Probe nochmal für 1 min ins Wasserbad. Man setzt 6 ml Stabilisierungslösung nach J. H. Ottaway[2] zu. Nach Schütteln mit 10 ml Äthylacetat mißt man in der wäßrigen Phase die Extinktion bei 500 mμ gegen einen Blindwert. Ausführung A ist ziemlich spezifisch für *5-Hydroxytryptamin* und *5-Hydroxyindolessigsäure*, die beide bei B mit bestimmt werden.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **3**, 149—159 (1958). Univ. Edinburgh (Schottland). — [2] Biochemic. J. **66**, 8P (1957); vgl. diese **Z. 160**, 220 (1958).

E. Müller, Würzburg

Für die fluorimetrische Bestimmung von Adrenalin (I) und Noradrenalin (II) in Plasma adsorbiert man nach R. Robinson und F. D. Stott[1] beide Amine nach den Verfahren von U. S. v. Euler und I. Floding[2] an Aluminiumoxyd, puffert aliquote Teile des Eluates auf p_H 3,5 (A) bzw. 6,0 (B) und versetzt beide Ansätze mit Hexacyanoferrat(III)-lösung. Während in A nur I oxydiert wird (II nur zu etwa 4%), erfolgt in B die Oxydation beider Substanzen. Nach Zusatz von Alkali und Ascorbinsäure zur Stabilisierung der entstandenen Trihydroxyindole ermittelt man die Fluorescenzwerte beider Ansätze.

[1] Biochemic. J. **68**, 28P (1958). Stoke Mandeville Hospital, Aylesbury, Buckinghamshire (England). — [2] Acta physiol. scand. **33**, Suppl. 118 (1955); Scand. J. clin. Lab. Invest. **8**, 288 (1956).

K. Söllner

Zur Bestimmung des Gesamtcholesterins im Serum verwendet K. Böhler[1] das von A. Saifer und O. Kammerer[2] angegebene Verfahren mit geringfügigen Abänderungen. Es bewährt sich wegen der wenigen Arbeitsgänge besonders im klinischen Laboratorium mit nicht speziell geschultem Personal. Die Fehlerbreite beträgt maximal ± 5%. (Die Normalwerte liegen zwischen 145 und 300 mg-%). — *Arbeitsweise.* 0,30 ml Serum gibt man zu 7,5 ml Essigsäureanhydrid-Dioxangemisch (EDG) [3 : 2], mischt und erhitzt 30 min im siedenden Wasserbad. Ein Leerwert und die Eichwerte 0,40 und 0,60 mg Cholesterin werden mitgeführt. Nach dem Abkühlen filtriert man, entnimmt 5 ml des Filtrats, fügt 0,25 ml konz. Schwefelsäure hinzu (am besten mit einer 1 ml-Ganzglas-Spritze), mischt, beläßt 5 min bei Zimmertemperatur, erwärmt 10 min im Thermostat auf 38° C und mißt dann innerhalb der nächsten 5 min die Absorption der Lösung in 1 cm-Küvetten bei 650 mμ gegen

den Leerwert. In der beschriebenen Art behandelt man fortlaufend mehrere Serien zu je 3 oder mehr Röhrchen im Abstand von jeweils 5 min. Zur *Aufstellung der Eichkurve* verwendet man 1,5, 3,0, 4,5, 6,0 und 7,5 ml einer Standardlösung (25 mg Cholesterin + 27,7 mg Cholesterylacetat werden in 200 ml EDG 15 min im siedenden Wasserbad gelöst und nach Abkühlen mit EDG auf 250 ml aufgefüllt. 1 ml entspricht 0,20 mg Gesamtcholesterin), die man jeweils mit EDG auf 7,5 ml auffüllt. Ein Leerwert mit 7,5 ml EDG wird mitgeführt. Man versetzt jedes Glas mit 0,27 ml Wasser (entspricht der mit dem Serum eingebrachten Wassermenge), erhitzt 30 min im siedenden Wasserbad, kühlt ab, filtriert und verwendet 5 ml des Filtrats zur Durchführung der Bestimmung. — Da Wasser einen großen Einfluß auf die Farbdichte der Lösung ausübt, ist auf dessen Fernhaltung unbedingt zu achten. Auch ist es erforderlich, die Farbentwicklung vor hellem Licht zu schützen.

[1] Röntgen- u. Labor-Praxis **11**, L. 53—60 (1958). — [2] J. biol. Chemistry **164**, 657 (1946). H. Pelzer

Für eine klinisch schnell und einfach anwendbare Cholesterinbestimmung im Serum schlägt J. F. Torres[1] folgende *Arbeitsweise* vor: Man gibt in ein Zentrifugenglas von 12—15 ml 0,1 ml Blutserum, 0,3 ml Eisessig und 0,1 ml Wasser, fügt 1 ml Digitoninlösung (1 g in 100 ml absol. Äthanol) hinzu, schüttelt und läßt 30 min ruhen. Nach 5 min langem Zentrifugieren (2500 U/min) wird die überstehende Flüssigkeit durch ein Papierfilter filtriert. Der Niederschlag wird noch 2mal mit 1 ml und 3 ml Wasser geschüttelt und wie oben zentrifugiert. Danach gibt man 4 ml Aceton zu, zentrifugiert 10 min, läßt 5 min umgekehrt ablaufen, gibt 6 ml Eisessig zu, um den Niederschlag aufzulösen und stellt einige Minuten ins siedende Wasserbad. Man läßt abkühlen und fügt 4 ml Co-Reagens zu (85,5 mg $CoCl_2 \cdot 5H_2O$ in 2 ml bidest. Wasser + 5 ml Eisessig auf 100 ml mit Schwefelsäure [D 1,84] aufgefüllt). Die Extinktion wird im Photocolorimeter unter Anwendung des Filters 50 gemessen und der Cholesterinwert einer Eichkurve entnommen. — Die vorgeschlagene Methode übertrifft die üblichen oder ist ihnen zumindest gleichwertig. Es werden 87—100% Cholesterin wiedergefunden bei Anwesenheit von 30—40 mg.

[1] Rev. Asoc. bioquím. Argent. **22**, 336—341 (1957). Univ. Nacional del Sud. Irmgard Pfitzer

Zur Bestimmung von Oestradiol, Oestron und Oestriol im Harn einer nicht schwangeren Frau empfehlen Je. A. Kakuškina und V. G. Orlova[1] folgende *Arbeitsweise*. 250 ml Harn werden mit 37,5 ml konz. Salzsäure 10 min am Rückflußkühler gekocht; man kühlt, filtriert (Büchner-Trichter) und extrahiert 4mal mit je 20—25 ml frisch dest. Äther die Glucuron- oder Schwefelsäureester der oestrogenen Stoffe. Die vereinigten Ätherextrakte wäscht man 1—2mal mit 5 bis 7 ml gesätt. Sodalösung (um Emulgieren zu verhüten). Dann extrahiert man aus der Ätherlösung das Oestriol 4mal mit je 7—10 ml 0,1 n Natronlauge, wäscht die Ätherlösung mit Wasser nach und dampft sie zur Trockne ein. Der trockene Rückstand enthält Oestron und Oestradiol; man löst ihn in 15—20 ml thiophenfreiem Toluol und extrahiert 4mal mit je 7—10 ml 1 n Natronlauge, säuert die alkalischen Extrakte mit konz. Salzsäure auf p_H 3,0 an (Kongorot) und extrahiert daraus die Phenolsteroide 4 mal mit je 20 ml Äther, wäscht die Ätherextrakte mit Sodalösung, danach mit Wasser nach und dampft ein. Dann wird eine chromatographische Säule (10×100 mm) mit 3 g Al_2O_3 gefüllt, mit 3 ml Benzol (thiophenfrei) gewaschen. Man löst nun den oestrogenen Trockenrückstand in 2—3 ml 2%iger CH_3OH-Lösung in Benzol und läßt die Lösung durch die Säule mit 0,5 ml/min tropfen. Man eluiert die 3 Oestrogene mit CH_3OH-Lösungen in Benzol unterschiedlicher Konzentration: zuerst das Oestron mit 15 ml 2%iger Lösung (2 g Methanol und 98 g Benzol),

dann das Oestradiol mit 10 ml 5%iger Lösung (5 und 95 g), zuletzt das Oestriol mit 10 ml 30%iger Lösung (30 und 70 g), portionsweise zu je 3,3 ml. Die Eluate sammelt man gesondert und dampft sie im Vakuum zur Trockne ein. Zur quantitativen Bestimmung auf Grund der Farbreaktion nach H. Cohen und R. Bates[2] löst man die Rückstände in je 0,4 ml absol. Äthanol, setzt 1 ml konz. Schwefelsäure hinzu, erhitzt genau 3 min auf siedendem Wasserbad, setzt 4 ml 25 vol-%ige Schwefelsäure hinzu und erhitzt wieder 3 min. Danach filtriert man die trüben, rosa gefärbten, grün fluorescierenden Lösungen durch Glasfilter Nr. 4 ab und mißt die Extinktion der klaren farbigen Hormonlösungen bei 500 mμ gegen Blindlösungen ohne Hormon (Äthanol + H_2SO_4). Zur Berechnung der Ergebnisse dient eine im Original enthaltene Tabelle. — Durch spezifische Reaktionen (von Kober für Oestradiol, von Zimmerman für Oestron) ist die erfolgte Trennung bestätigt worden. Bei Kontrollzusätzen von Oestron und Oestradiol zum Harn sind im Mittel 90% der Zusätze nachgewiesen worden. In Parallelversuchen sind ein mittlerer Fehler von ± 0,45 μg für Oestriol (zugleich gleich dem mittleren Fehler der Summe), sowie ± 0,65 μg für die beiden anderen oestrogenen Stoffe ermittelt.

[1] Laborat. Delo **4**, H. 2, 11—16 (1958) [Russisch]. Inst. für Geburtshilfe u. Gynäkologie des Gesundheitsminist. der RSFSR. — [2] Clin. Endocrinol. **7**, 701 (1947). A. v. Wilpert

Die chemische Bestimmung von Digitoxin in Geweben und Ausscheidungen beschreibt K. Repke[1]. Das gekühlte Material wird mit eiskalter physiologischer Salzlösung im Verhältnis 1 : 10 bis 1 : 50 versetzt, grob zerkleinert und unter Eiskühlung gründlich homogenisiert. 5—30 ml der Suspension werden 2×5 min je nach Emulgierung im Verhältnis 1 : 3 bis 1 : 5 mit reinem Chloroform ausgeschüttelt. Die Suspensionen werden auf 5—10 g Al_2O_3 nach Brockmann gegeben und nach Waschen mit 10—20 ml Chloroform mit 2×15—25 ml 2% Äthanol in Chloroform und 2×15—25 ml 10% Äthanol in Chloroform eluiert. Zu den zur Trockne verdampften Eluaten gibt man je 2 ml Reagens (1,5 mg Xanthydrol, 15 ml Eisessig und 0,15 ml konz. Salzsäure) und erhitzt nach Verschluß mit Schliffstopfen genau 3 min im siedenden Wasserbad. Vor dem Messen der Extinktion stellt man 5 min in Eiswasser und 10 min in Wasser von 20° C. — Für die m-Dinitrobenzolreaktion (0,5%ige Lösung in Pyridin) wird der trockene Rückstand mit je 2,00 ml Reagens aufgenommen und nach Zumischen von je 0,05 ml 0,1 n NaOH-Lösung 5 min im Dunkeln bei 25° C gehalten. Vor dem Messen wird je ein kleiner Kristall Borsäure zugegeben, worauf bei positiver Reaktion eine violette Farbe hervortritt. — Die Messung der Absorption erfolgt bei 546 mμ (Xanthydrolreaktion) bzw. bei 579 mμ (m-Dinitrobenzolreaktion). — Die Leistungsfähigkeit der Methode wird tabellarisch an 17 verschiedenen Geweben und Ausscheidungen demonstriert.

[1] Naunyn-Schmiedebergs Arch. exper. Pathol. Pharmakol. **233**, 261—270 (1958). Inst. f. Med. u. Biol., Akad. Wiss. Berlin. A. Mühldel

Zur Bestimmung der Ascorbinsäure im Gewebe hat E. Gori[1] die Methode von J. H. Roe und C. A. Kuether[2] in verschiedenen Punkten abgeändert. Er empfiehlt nach eingehender Begründung der Änderungen folgende *Arbeitsweise für die Bestimmung der gesamten Ascorbinsäure.* 4 ml Gewebsextraktlösung in 4%iger Trichloressigsäure werden mit 1 Tr. einer Dichlorphenolindophenollösung (20 mg/20 ml Wasser), 1 ml 2%iger Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 9 n Schwefelsäure und mit 1 ml 4%iger Lösung von Thioharnstoff in 9 n Schwefelsäure versetzt. Man beläßt 45 min in einem Wasserbad von 57° C und gießt dann in 5 ml eisgekühlte 85%ige Schwefelsäure. Die Extinktionsmessung erfolgt bei 515 mμ. Im Bereich von 0—10 μg Ascorbinsäure/ml Lösung besteht lineare Abhängigkeit

zwischen Konzentration und optischer Dichte. Die abgeänderte Methode ist rascher auszuführen als die Originalmethode von Roe-Kuether, die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit sind etwa gleich gut.

[1] Boll. Soc. ital. Biol. sperim. **33**, 804—808 (1957). Univ. Mailand (Italien). — [2] J. biol. Chemistry **147**, 399 (1943); vgl. diese Z. **140**, 400 (1953). E. Förster

Zur Bestimmung des Hämoglobins im Hämoglobinometer von Sahli gibt V. B. Blank[1] folgende verbesserte *Arbeitsvorschrift*. Man füllt die Proberöhre bis zur oberen Marke (140) mit 1%iger NaCl-Lösung, gibt 20 μl (bei Anämie die doppelte Menge) Blut zu, mischt und zentrifugiert dann 10—15 min. Darauf pipettiert man die oberhalb Marke 10 stehende Flüssigkeit ab und schüttelt die abgesetzten Erythrocyten auf. Man füllt bis zur Marke 20 mit 0,2 n Salzsäure auf, schüttelt, läßt 5 min stehen und verdünnt bis zur Farbe des Kontrollröhrchens.

[1] Laborat. Delo **3**, H. 6, 48 (1957) [Russisch]. Sanitär-hygien. mediz. Inst., Leningrad. E. Förster

Über die spektrophotometrische Bestimmung der Hämoglobinsauerstoffsättigung im hämolysierten Gesamtblut mittels verschiedener Wellenlängenkombinationen berichtet H. E. Refsum[1]. Im Anschluß an frühere Arbeiten[2,3] untersucht Verf. im Vergleich mit der manometrischen Methode, welche Wellenlängenkombination sich am besten eignet, die O_2-Sättigung des Hämoglobins zu bestimmen, wenn Bilirubin- oder Fettgehalt des Blutes erhöht sind bzw. die Versuchsperson Raucher (5—10 Zigaretten/Tag) ist. Im letzten Fall bilden sich neben COHb andere inaktive Hb-Derivate. In der einschlägigen Literatur waren bislang nur die Kombinationen 576/560 mμ und 576/506 mμ beschrieben; Verf. untersucht auch noch bei der Kombination 560/506 mμ. Für die 3 erwähnten Sonderfälle eignet sich die Kombination 576/560 mμ am besten. Die Untersuchungen werden bei 20° C und 0,04 mm Spaltbreite mit der Ultramikroküvette nach P. Klungsøyr, K. F. Stoa und S. Sørensen[4] durchgeführt.

[1] Scand. J. clin. Lab. Invest. **9**, 190—193 (1957). Univ. Oslo (Norwegen). — [2] Refsum, H. E.: Scand. J. clin. Lab. Invest. **9**, 85 (1957). — [3] Refsum, H. E., u. S. L. Sveinsson: Scand. J. clin. Lab. Invest. **8**, 67 (1956). — [4] Scand. J. clin. Lab. Invest. **6**, 270 (1954); vgl. diese Z. **150**, 140 (1956). E. Müller, Würzburg

Amperometrische Titration von Sulfhydrylgruppen in Humanhämoglobin mit Silbernitrat. F. A. Hommes und T. H. J. Huisman[1] haben wegen der stark differierenden Ergebnisse verschiedener Autoren bei der amperometrischen Titration von Sulfhydrylgruppen in Humanhämoglobin mit Silbernitrat ihre *Arbeitsvorschrift* genau angegeben: Die roten Blutkörperchen werden gewaschen, dann mit 1 Vol Wasser und 0,4 Vol Toluol hämolysiert. Nach 24 Std bei 0° C wird zentrifugiert, die Toluolschicht entfernt und die Hämoglobinlösung 1 min mit 1 g Celite 535 je 100 ml geschüttelt, anschließend durch einen Büchner-Trichter filtriert. Die klare Lösung wird dann mit Kohlenoxyd gesättigt und 48 Std bei 4° C gegen doppelt destilliertes Wasser dialysiert (8facher Wechsel des Wassers). 50 ml dieser Lösung, von der chromatographisch und elektrophoretisch bewiesen ist[2], daß eine Denaturierung des Proteins nicht erfolgt, werden an der Tropfelektrode in 0,05 m Ammoniumnitratlösung (0,02—0,25 m an Ammoniak) mit 0,02 m Silbernitratlösung bei — 0,3 V amperometriert. An der rotierenden Platinelektrode (900 U/min) werden ohne Vorbehandlung der Elektrode mit einem Gehalt an Ammoniak von 0,1 m viel niedrigere Ergebnisse erhalten (3,6 $\pm$ 0,15 SH/Mol Hämoglobin) als an der 30—45 min bei — 0,2 V in ammoniakalischer Sublimatlösung amalgamierten

Elektrode (7,6 ± 0,1 gegenüber 8,7 ± 0,2 SH/Mol an der Tropfelektrode). Die Ergebnisse fallen niedriger aus, sobald nicht frisch amalgamiert ist. Sämtliche Titrationskurven zeigen nur einen Äquivalenzpunkt.

[1] Biochemic. J. **68**, 312—314 (1958). Univ. Groningen (Niederlande). — [2] Huisman, T. H. J., u. J. Schreuder: Clin. chim. Acta (Amsterdam) **2**, 210 (1957).

K. Cruse

Eine schnelle Methode zur papierchromatographischen Bestimmung freier Porphyrine mittels neutraler Salzlösungen hat T. K. With[1] ausgearbeitet und wendet sie auf die *Porphyrinbestimmung in Urin* an. Dazu werden 20—100 ml Urin bis zu p_H 2—4 angesäuert. Auf einen mit einer Filterscheibe ausgelegten Büchner-Trichter wird eine Talkumaufschwemmung aufgebracht. Ein kleiner Alkoholzusatz verhindert Schaumbildung (der Alkohol wird wieder mit Wasser ausgewaschen). Dann gibt man den angesäuerten, zweckmäßigerweise zuvor filtrierten Urin auf die Talkumschicht (2 mm) und saugt ab. Etwa 80—90% der im Urin vorhandenen Porphyrine werden von der Talkumschicht adsorbiert. Eluiert wird mit möglichst wenig einer Mischung von n Salzsäure und Aceton (1 : 9), um von vornherein eine konzentrierte Porphyrinlösung zu erhalten. Eine weitere Konzentrierung wird durch Ausfällen der HCl-Acetonmischung mittels tropfenweisen Zusatzes von konz. Ammoniak bis p_H 9 erreicht. Der auf einem Filter gesammelte Niederschlag wird in ganz wenig Ammoniak gelöst und dient zur Papierchromatographie. Gleichzeitig werden Vergleichslösungen von Porphyrinen in 2n Ammoniak aufgetragen. Das Lösungsmittel wird mit einem Haartrockner verdampft. Die aufgetragenen Flecke werden durch Fluorescenzstrahlung kontrolliert, da sie 0,5—1 cm Durchmesser haben sollen. Das zu einem Zylinder zusammengerollte Papier wird um ein Becherglas gelegt, das 10 ml konz. Ammoniak enthält. Dann wird dies in eine Petri-Schale mit 20 ml 0,1 m Lithiumchloridlösung gestellt. (Von allen geprüften Salzen erwies sich Lithiumchlorid als am geeignetsten.) Die Schale wird auf eine Glasplatte gestellt, der Papierzylinder mit einem Glaszylinder von 14—15 cm Durchmesser und 30 cm Höhe bedeckt und dessen Rand auf der Platte mit Siliconfett luftdicht verstrichen. Durch Bestrahlung kann man das Wandern der fluorescierenden Flecke verfolgen. Nach 1 Std Stehen bei Zimmertemperatur zeichnet man im Fluorescenzlicht mit Bleistift die Fleckengröße auf dem noch feuchten Papier auf. Anschließend wird getrocknet. Die R_f-Werte der etwas langgestreckten Flecke sind für *Haematoporphyrin* 0,05—0,09; für *Koproporphyrin* 0,20—0,30; für *6-Carboxylporphyrin* 0,45—0,55 und für *Uroporphyrin* 0,85—0,95. Für Porphyrine mit weniger als 4 Carboxylgruppen ist die Methode unbrauchbar.

[1] Scand. J. clin. Laborat. Invest. **9**, 395—397 (1957). Svendborg County Hosp. (Dänemark).

B. Rossmann

Eine Methode zur Bestimmung von Nucleinsäuren im Gesamtgewebe mittels Papierchromatographie teilen W. J. Kleinschmidt und J. A. Manthey[1] mit. Bei der Methode entfällt eine vorherige Isolierung der Nucleinsäuren. Ihr Gehalt wird aus der Menge der Hydrolyseprodukte errechnet. Die Hydrolyse erfolgt nach dem modifizierten Verfahren von G. Schmidt und S. J. Thannhauser[2]. Durch totale Entfettung und zweidimensionale Papierchromatographie gelingt es, die Nucleinsäurekomponenten gut zu trennen und nach der Elution ohne störende Verunreinigungen zu bestimmen. Nach Ermittlung optimaler Bedingungen ergibt sich folgende *Arbeitsvorschrift:* Die zu untersuchenden Gewebe wirft man sofort in Aceton-Trockeneis, zerkleinert das gefrorene Material schnell mechanisch und gibt es in das 10—20fache Volumen siedendes Aceton. Penicillium-Mycele kommen direkt nach der Filtration in siedendes Aceton. Nach 1stündigem Kochen entfernt

man das Aceton durch Filtration und wiederholt die Extraktion 2mal. Die letzten Fettspuren entfernt man durch 30stündige Extraktion im Soxhlet-Apparat mit Petroläther (Kp 40—60° C). Nach Lufttrocknung kommt das Gut noch über Phosphorpentoxyd in den Vakuumexsiccator, wird gemahlen und durch ein 20 mesh-Sieb gegeben. — *Aufarbeitung für Ribonucleinsäure (RNS).* Man gibt 50—100 mg des getrockneten und entfetteten Gewebes in konische, graduierte 12 ml-Pyrexzentrifugengläser, extrahiert mit 5 ml 7%iger Trichloressigsäure 1 Std bei 4° C und wäscht 2mal mit je 3 ml 70%igem Äthanol. Der Rückstand bleibt 18 Std mit 1,5 ml 0,3 n Kalilauge bei 37° C stehen. Zur Fällung von RNS und Eiweiß setzt man der Reihe nach 2,5 ml absol. Alkohol und 0,4 ml Eisessig zu, läßt 1 Std im Eisbad stehen und zentrifugiert, um lösliche RNS von Desoxyribonucleinsäure (DNS) und Eiweiß zu trennen. Den Niederschlag wäscht man 2mal mit je 0,5 ml 70%igem Alkohol, der mit Essigsäure auf p_H 4 eingestellt ist, gießt die vereinigten Überstände (RNS-Nucleotide) in ein anderes 12 ml-Zentrifugenglas und reduziert in einem Wasserbad von 75° C das Volumen auf 0,5 ml, indem man einen warmen CO_2-Strom darüber leitet. Nach Zusatz von 0,3 ml konz. Salzsäure füllt man mit Wasser auf 1,5 ml auf, ersetzt die überstehende Luft durch CO_2, setzt einen kleinen Luftkühler auf und hydrolysiert RNS 45 min im siedenden Wasserbad. Das Volumen wird wieder wie oben auf 0,3—0,4 ml reduziert. Mit konz. Salzsäure füllt man auf 0,5 ml auf und sedimentiert die Kaliumchloridfällung durch kräftiges Zentrifugieren. Das Hydrolysat ist so unter CO_2 bei 0—4° C einen Monat haltbar. — *Aufarbeitung für DNS.* Man gibt 50—100 mg in ein Pyrexrohr von 13×1 cm mit 2 mm dicken Wänden, fügt 1,0 ml 1 n Kalilauge hinzu, läßt 18 Std bei 37° C stehen und setzt 2,5 ml absol. Alkohol und nach gutem Mischen unter Rühren 0,45 ml Eisessig zu. Man stellt 1,5 Std in ein Eisbad, zentrifugiert und wäscht den Niederschlag einmal mit 70%igem Äthanol vom p_H-Wert 4 (siehe oben). Den Alkohol läßt man in umgekehrter Stellung 15 min auf Filtrierpapier ablaufen, setzt dem Niederschlag 1,0 ml 100%ige Trifluoressigsäure zu, verdrängt die Luft durch CO_2, schmelzt zu und hydrolysiert in Metallzylindern 80 min bei 150—155° C. Unmittelbar danach kühlt man die Zylinder im Eisbad. Das DNS-Hydrolysat ist bei — 15° C haltbar. — *Chromatographie.* Von jedem Hydrolysat setzt man 2 Chromatogramme an. Auf Whatman-Papier Nr. 52 (28,5×23,5 cm) trägt man 25 bis 75 μl zu einem 1×2 cm horizontal-ovalen Fleck auf und trocknet mit einem warmen Luftstrom. Zuerst läßt man in der langen Richtung absteigend in Isopropylalkohol—konz. Salzsäure—Wasser (130 : 29 : 41) 18 Std bei 21° C laufen. Man trocknet höchstens 2,5 Std bei Raumtemperatur und markiert die im UV-Licht sichtbar gemachten Flecke mit dem Bleistift. In der Reihenfolge von oben nach unten erscheinen bei RNS Guanin, Adenin, Cytidylsäure und Uridylsäure; bei DNS Guanin, Adenin, Cytosin und Thymin. Für die zweite Dimension schneidet man Streifen mit jeweils einer Substanz senkrecht zur ersten Laufrichtung aus, nur Guanin und Adenin laufen gemeinsam auf einem Streifen. Das zweite Laufmittel muß in der Reihenfolge Isopropylalkohol—konz. Salzsäure—n-Butanol—Wasser (510 : 95 : 470 : 2000) gemischt werden, es befindet sich nur im oberen Trog, nicht am Boden des Chromatographiegefäßes. Man läßt 3,5—4 Std bei 21° C laufen. Nach dem Trocknen markiert man die Flecken wieder mit Bleistift im UV-Licht, schneidet sie aus und bringt sie in gut gereinigte Reagensgläser. Die Purine werden mit 5 ml 1 n Salzsäure, die RNS-Pyrimidinnucleotide und DNS-Pyrimidine mit 5 ml 0,1 n Salzsäure eluiert. Die Gläser bleiben 18 Std bei 37° C stehen, werden 25mal umgekehrt und noch $^1/_2$ Std stehen gelassen, bevor man die Extinktion mißt.

[1] Arch. Biochem. Biophysics **73**, 52—64 (1958). Lilly Res. Labs. Indianapolis, Ind. (USA). — [2] J. biol. Chemistry **161**, 83 (1945). E. Müller, Würzburg

Ein allgemeines Verfahren zur Mikrobestimmung von Di- und Triphosphorpyridinnucleotiden (DPN und TPN), sowie ihrer reduzierten Formen (DPNH und TPNH) durch *Fluorescenzmessung*, die empfindlicher als die gebräuchliche spektrophotometrische Bestimmung ist, beschreiben K. B. Jacobson und L. Astrachan[1]. Das Verfahren beruht darauf, daß 1. alle oxydierten Formen der Pyridinnucleotide mit Alkali oder Methyläthylketon eine Fluorescenz zeigen, die auf den substituierten Pyridinstickstoff zurückzuführen ist, 2. die geringe Fluorescenz der reduzierten Formen durch Säurezusatz verschwindet und 3. eine spezifische enzymatische Umwandlung der oxydierten und reduzierten Formen ineinander ebenso möglich ist, wie eine enzymatische Spaltung der Moleküle am Ringstickstoff, nach der keine Fluorescenz mehr auftritt. Verschiedene Enzymreaktionen, bei denen ein Pyridinnucleotid entweder entsteht oder zerstört wird, werden auf diese Art verfolgt. — *Ausführung.* Die Fluorescenz wird nach der Methode von K. J. Carpenter und E. Kodicek[2] modifiziert von O. H. Lowry, N. R. Roberts, J. I. Kapphahn und C. Lewis[3] in einem Coleman-Photofluorimeter gemessen. Die Fluorescenz der einzelnen Nucleotide ergibt sich aus der Differenz zwischen der Gesamtfluorescenz und der Fluorescenz nach Zerstörung des zu bestimmenden Nucleotids. Bei der Bestimmung der oxydierten Formen wird das Reaktionsgemisch 15 min bei 37° C gehalten, die Reaktion dann durch 0,2 ml 50%ige Trichloressigsäure gestoppt und die Fluorescenz durch 5n Natronlauge oder Methyläthylketon entwickelt. Die Bestimmung der reduzierten Formen wird in einem Puffergemisch von 0,5 ml 0,05 m Natriumcarbonatpuffer p_H 10 und 0,2 ml 1 m Kaliumphosphatpuffer p_H 7,5 durchgeführt. Das Gesamtvolumen beträgt 0,9 ml, der p_H-Endwert 7,5—8. Die Inkubationszeit beträgt 1—2 min bei 37° C. Die Reaktion wird mit 0,1 ml 50%iger Trichloressigsäure gestoppt und die Fluorescenz mit Methyläthylketon entwickelt. 1. Bestimmung von DPN + TPN (Neurospora DPN-ase spaltet DPN und TPN an der Nicotinamid-Ribose-Bindung, dadurch verschwindet die Fluorescenz). Das Reaktionsgemisch, das 0,4 ml 5%ige Trichloressigsäure, 0,3 ml 1 m K_2HPO_4- und die DPN- oder TPN-Lösung enthält, wird mit einem Überschuß von Neurospora DPN-ase versetzt (Gesamtvolumen 1,8 ml, p_H 6). 2. Bestimmung von DPN (Alkohol-Dehydrogenase reduziert DPN zu DPNH, dessen schwache Fluorescenz durch Säure zerstört wird). Zu einem Gemisch von 0,4 ml 5%iger Trichloressigsäure, 0,07 ml 2 m K_2CO_3-Lösung, 0,05 ml 95%igem Äthanol und DPN-Lösung werden 0,05 ml Hefe-Alkoholdehydrogenase (eine Suspension des Enzyms 1:40 verdünnt) gegeben (Endvolumen 1,8 ml, p_H 10). 3. Bestimmung von TPN (TPN wird von Schweineherz-Isocitronensäuredehydrogenase reduziert). Zu einem Gemisch von 0,4 ml 5%iger Trichloressigsäure, 0,05 ml 10^{-3} m $MgCl_2$-, 0,12 ml 1,5 m Tris(oxymethyl)-aminomethan-, 0,05 ml 0,1 m Natriumisocitrat- und der TPN-Lösung werden 0,05 ml Isocitronensäuredehydrogenase gegeben (Endvolumen 1,8 ml, p_H 7,5—8). 4. Bestimmung von DPNH + TPNH (beide Enzyme werden durch Clostridium kluyveri oxydiert). Dem Reaktionsgemisch werden 0,05 ml Clostridium-Extrakt zugesetzt. 5. Bestimmung von DPNH (Hefe-Alkoholdehydrogenase oxydiert unter den hier angewandten Bedingungen nur DPNH). Dem Reaktionsgemisch werden 0,05 ml 0,5 m Acetaldehyd und 0,05 ml Alkoholdehydrogenase (eine Suspension des Enzyms 1:400 verdünnt) zugesetzt. 6. Bestimmung von TPNH (Glutathionreductase reduziert nur TPNH). Dem Reaktionsgemisch werden 0,1 ml 10^{-3} m oxydiertes Glutathion und 0,1 ml Reductase zugesetzt. — Metallionen, z. B. Mn, können die Entwicklung der Fluorescenz stören.

[1] Arch. Biochem. Biophysics **71**, 69—80 (1957). Univ. Baltimore, Md. (USA). — [2] Biochemic. J. **46**, 421 (1950). — [3] Federation Proc. **15**, 304 (1956).

Ursula Baumann